



THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'Université de Bourgogne

Discipline : "Chimie-Physique"

Préparée à l'Institut de Recherche pour la Fusion Magnétique
Dans la cadre de l'École Doctorale Carnot de Bourgogne

Emmanuel Autissier

Soutenue publiquement

Le 21 novembre 2014

ELABORATION DE MATERIAUX A GRADIENT DE PROPRIETES FONCTIONNELLES POUR LES COMPOSANTS FACE AU PLASMA DES MACHINES DE FUSION THERMONUCLEAIRES

Jury

Sallamand Pierre	Prof. UB	Président
Couque Hervé	Dr. HDR. NEXTER Munitions	Rapporteur
Marinel Sylvain	Prof. ENSICAEN	Rapporteur
Missiaen Jean-Michel	Prof. PHELMA	Examineur
Pintsuk Gerald	Dr. Forschungszentrum Jülich	Examineur
Rigal Emmanuel	Ing. CEA Grenoble	Examineur
Bernard Frédéric	Prof. UB	Directeur de thèse
Richou Marianne	Dr. CEA Cadarache	Co-encadrante

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au CEA Cadarache, au sein de l'Institut de Recherche de la Fusion par confinement Magnétique (IRFM) et au sein de l'équipe Matériaux Nanostructurés : Phénomènes aux Interfaces (MaNaPI) de l'Université de Bourgogne.

Je tiens tout d'abord à remercier A. Bécoulet, chef de l'Institut IRFM ainsi que A. Dereux directeur du laboratoire Carnot de Bourgogne (ICB) de m'avoir accueilli dans chacun de leurs instituts respectifs.

J'aimerais également remercier J. Bucalossi et Ph. Magaud, chefs successifs du Service Intégration Plasma-Paroi (SIPP) de m'avoir accueilli au sein du service.

Ma plus grande gratitude revient à F. Bernard (MaNaPI) d'avoir dirigé ma thèse. Sa patience, sa disponibilité, sa bonne humeur et sa confiance malgré la distance entre Cadarache et Dijon ont permis le bon déroulement de ma thèse. J'aimerais profondément remercier M. Richou qui m'a encadré au CEA Cadarache. Sa bonne humeur, sa disponibilité ainsi que son sérieux dans le travail ont permis la réalisation de cette étude.

Je voudrais vivement remercier P. Sallamand pour avoir accepté de présider mon jury. Mes remerciements vont également à H. Couque et S. Marinel pour l'intérêt porté à mes travaux de recherche en ayant accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également J-M. Missiaen, G. Pintsuk et E. Rigal d'avoir accepté de participer à ce jury en qualité d'examinateur.

Je n'oublie pas d'adresser mes plus sincères remerciements à Foad et Ludivine pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours des sessions expérimentales à Dijon avec la presse de frittage SPS et tout le reste. Merci encore à tous les deux.

J'aimerais également remercier J.L. Gardarein du laboratoire IUSTI pour les mesures de conductivité thermique ainsi que G. Pintsuk de l'institut Forschungszentrum de Jülich pour les tests ELMs. Enfin je remercie grandement H. Greuner de l'IPP Garching pour la réalisation si rapide des tests à haut flux.

J'aimerais remercier tous les membres du Groupe de Conception et d'Exploitation des Composants Face au Plasma (GCECFP) du CEA Cadarache. Plus particulièrement mes remerciements vont à T. Loarer et M. Houry chefs successifs du GCECFP ainsi qu'à M. Missirlian et X. Courtois leurs adjoints respectifs. Ensuite j'aimerais remercier Vincent et Nicolas pour leur aide que ce soit pour les tests de traction ou l'utilisation de SATIR mais aussi pour les bons moments passés ensemble. Un merci particulier pour Mehdi qui m'a bien aidé pour les modélisations, Caro pour les discussions et sa disponibilité lors des coups durs. Un grand merci à Hélène pour sa disponibilité mais aussi pour ses desserts de folie et le prêt de la piscine. Un merci également à Serge et Jean-Marc pour toute la partie brasage et usinage. Je pense également à tous les autres : Christine, Pascal, Jean-Marcel, Victor, Annie-Laure, Marie-Hélène, Eric, Corinne, Michel et enfin Colette. Une pensée également aux anciens du groupe : Damien qui fut mon maître Jedi lors de mon arrivée dans le groupe, Maryline, Vincent Gervaise, Vincent Martin et enfin Sandrine qui nous a quitté pour ITER.

Remerciements

Je voudrais remercier Stéphane, autre thésard du GCECFP, qui a été pendant ces 3 ans mon compagnon lors de mes heures de travail tardives ainsi que mon partenaire de galères. Merci pour les encouragements, les pauses du soir vers 19h, les sorties ciné et tout le reste. Merci encore et j'espère que tu trouveras vite ton bonheur dans ta vie professionnelle.

Je voudrais remercier tout particulièrement la "maman" du SIPP : Laurence, sans elle je ne sais pas si j'aurais réussi à résoudre toutes mes difficultés administratives. Elle a toujours été là pour m'aider quand j'en avais besoin. Il ne faut pas oublier Colette et Nathalie les autres secrétaires du service qui ont toujours été là lorsque j'ai dû les solliciter.

J'adresse mes remerciements à tous les stagiaires qui sont "passés" par mon bureau : Sophie, Renaud, Julien, Thomas, Baptiste, Jean-Guillaume, Cécile et Franklin. Une pensée particulière à Jean-Guillaume et Franklin qui ont survécu à nos sorties VTT.

Je tiens à remercier ceux qui ont participé de près ou de loin à mes travaux de recherche à l'Université de Bourgogne. Je voudrais remercier Moustapha pour son aide sur les modélisations de frittage, Isabelle pour les broyages des poudres. Un grand merci à Julien pour son bon humeur et les discussions animées lors des pauses du midi et pour les analyses ATG. Merci à Fred du MEB pour les longues heures devant le microscope, Olivier pour les analyses XPS et Maxime pour les analyses granulométriques. Enfin un grand merci à Stéphane pour tous les usinages de matrices de dernières minutes ^^.

Je voudrais remercier mes compagnons de thèse sur la presse de frittage SPS, Romaric et Clémentine qui sont encore dans la galère. Je leur souhaite le meilleur pour la fin de leur thèse. Et merci encore pour ces années.

Il ne faudrait pas que j'oublie de remercier Romain, un ancien thésard de MaNaPI, sa machine à laver qui m'a permis de survivre à Dijon, mais aussi les soirées Stargate, sushi Mc-do, de grosses soirées mémorables.

Je voudrais remercier tous mes potes de Strass : Etienne, Mumu, Polochon, Amane, Alexia, Joel, Pierre, Aude, Fabien, Adrien, Bber et Mathias pour avoir toujours été là quand j'avais besoin d'eux.

Ces remerciements ne pourraient se terminer sans une pensée particulière pour Mamie qui nous a quittés peu de temps après la défense de ma thèse. Tu m'as manqué Mamie. Je voudrais remercier également Papi, Pépé, Mémé, mes parents et ma sœur pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements permanents.

Enfin je terminerai ces remerciements par la personne la plus importante dans ma vie, ma petite Virginie qui m'a supporté et qui me supporte toujours que ce soit dans les heures difficiles de la rédaction ou dans tous les autres moments. Je t'aime.

Merci beaucoup!

Tables des matières

Introduction	1
Chapitre 1 : Les Matériaux pour la fusion nucléaire	
1. Introduction à la fusion thermonucléaire contrôlée.....	5
1.1. La fusion thermonucléaire	5
1.2. Le plasma.....	7
1.3. Bilan d'énergie et critère de Lawson	8
1.4. Le confinement du plasma	10
1.4.1. Le confinement inertiel	11
1.4.2. Le confinement magnétique	11
1.4.3. Les tokamaks actuels et futurs	13
2. Les Composants Face au Plasma (CFPs)	15
2.1. Le divertor	15
2.2. Les différents types de Composants Face au Plasma (CFPs).....	16
2.3. Les composants à hauts flux thermiques	17
3. Les matériaux constituant le divertor	18
3.1. Matériau de structure : CuCrZr	18
3.2. Couche de compliance : Cu-OFHC.....	18
3.3. Matériau d'armure : W.....	18
3.3.1. Le tungstène comme Matériau Face au Plasma (MFP).....	19
3.3.2. Modification de la température de transition ductile-fragile	20
3.3.3. Stabilité microstructurale	20
3.4. Le système W-Cu	21
4. Mise en forme des matériaux à gradient de fonctions (MGFs)	23
4.1. Méthodes de mise en forme par voie chimique	23
4.1.1. La coulée par centrifugation.....	23
4.1.2. La sédimentation	24
4.2. Méthodes de mise en forme par voie physique.....	25
4.2.1. Dépôt par projection thermique.....	25
4.2.2. Dépôt en phase vapeur	27
4.2.3. La métallurgie des poudres	29
5. Spark Plasma Sintering (SPS)	31
5.1. Présentation de la technique SPS.....	31
5.2. Principe du frittage SPS	31
5.3. Mécanismes mis en jeu lors du frittage SPS.....	33
5.4. Avantages et inconvénients du frittage SPS.....	34
6. Conclusion du chapitre	34

Chapitre 2 : Frittage SPS du tungstène

1.	Caractérisations de la poudre de W	36
2.	Protocole expérimental de frittage	38
2.1.	SPS HPD 125, FCT System GmbH.....	38
2.2.	Protocole de préparation du système.....	39
2.3.	Cycle de frittage caractéristique	40
2.4.	Méthodes de caractérisations des échantillons frittés	42
3.	Choix des conditions de frittage SPS	43
3.1.	Choix de la température de frittage.....	43
3.2.	Choix de la durée de palier.....	45
3.3.	Choix de la vitesse de chauffage	47
3.4.	Choix de la pression.....	49
3.5.	Phénomènes liés à la densification	52
3.5.1.	Phénomène de retard au frittage.....	52
3.5.2.	Désoxydation de la poudre de W-PTA.....	54
3.5.3.	Phénomènes de carburation des échantillons frittés	56
3.6.	Conclusions.....	58
4.	Influence de la microstructure de la poudre.....	59
4.1.	Taille des poudres initiales	59
4.2.	Le broyage mécanique à haute énergie	61
4.2.1.	Préparation des poudres	61
4.2.2.	Frittage des poudres broyées.....	64
4.3.	L'ajout de dopant : Y_2O_3	65
4.3.1.	Préparation des mélanges de poudre $W+Y_2O_3$	67
4.3.2.	Frittage des poudres dopées.....	69
4.4.	Conclusions.....	72
5.	Détermination des propriétés thermomécaniques des échantillons de tungstène frittés.....	73
5.1.	Mesure de dureté.....	73
5.1.1.	Mesure de dureté du tungstène pur.....	73
5.1.2.	Mesure de dureté $W+Y_2O_3$	76
5.2.	Détermination de la résistance en fatigue thermique	76
5.2.1.	Principe.....	76
5.2.2.	Comportement des échantillons sous des événements énergétiques	77
5.2.3.	Comportement des échantillons sous des événements hautement énergétiques	79
6.	Conclusion du chapitre	81

Chapitre 3 : Le Matériau à Gradient de Fonction comme couche de compliance

1. Mise en forme d'un Matériau à Gradient de Fonction entre le W et le Cu	84
1.1. Différents types de MGF	84
2. Détermination des couches intercalaires par la Méthode des Eléments Finis	86
2.1. Hypothèses et conditions de calculs	86
2.2. Effet de la composition chimique de la couche intercalaire	87
2.3. Détermination de l'épaisseur des couches W_xCu_{1-x}	92
3. Optimisation des conditions de frittage des mélanges de poudres W_xCu_{1-x}	96
3.1. Caractérisation des poudres.....	96
3.2. Optimisation des conditions de frittage de chaque couche W_xCu_{1-x}	98
3.2.1. Protocole expérimental.....	98
3.2.2. Résultats	98
4. Caractérisation des échantillons W-Cu frittés.....	101
4.1. Mesure de conductivité thermique.....	101
4.1.1. Protocole expérimental de mesure de la diffusivité thermique	101
4.1.2. Conductivité thermique du tungstène en fonction de la densité	101
4.1.3. Conductivité thermique W-Cu.....	103
4.2. Mesure des propriétés mécaniques.....	105
4.3. Prise en compte des propriétés efficaces mesurées.....	108
5. Conclusion du chapitre.....	109

Chapitre 4 : Détermination des conditions d'assemblage W/CuCrZr

1. Conditions de préparation et d'observation des échantillons	112
1.1. Définition d'un assemblage	112
1.2. Courbes de déplacement des assemblages	112
1.3. Intégrité des assemblages	113
1.4. Caractérisation des assemblages	113
2. Optimisation des conditions d'assemblage des monocouches.....	115
2.1. Optimisation des conditions d'assemblage/frittage	115
2.2. Critère d'intégrité des assemblages	117
2.3. Caractérisation des couches intercalaires W_xCu_{1-x}	119
3. Conditions d'assemblage des multicouches.....	122
3.1. Effet de la précompaction à froid sur la planéité des couches	122
3.2. Conditions d'assemblage/frittage pour les assemblages bicouches.....	123
3.2.1. Préparation des assemblages bicouches.....	123
3.2.2. Critère d'intégrité des assemblages	123
3.2.3. Caractérisation des couches intercalaires.....	124
3.3. Conditions d'assemblage/frittage pour les assemblages tricouches	127
3.3.1. Préparation des assemblages tricouches	127
3.3.2. Critère d'intégrité des assemblages	127
3.3.3. Caractérisation des couches intercalaires.....	129
4. Etude de la formation des interfaces dans le système W/Cu	131
4.1. Conditions associées à la formation des interfaces	131
4.1.1. Formation d'une interface homogène par diffusion sans apport de matière.....	131
4.1.2. Formation d'une interface hétérogène	132
4.1.3. Formation d'une interface mécanique.....	133
4.1.4. Exemple de l'assemblage W/Cu	133
4.2. Phénomènes associés à la formation des interfaces	135
4.2.1. Interface $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$	135
4.2.2. Interface W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y}	137
4.2.3. Interface W/W_yCu_{1-y}	137
5. Etude de la fissuration dans le plot de tungstène.....	139
5.1. Modification du mode de fissuration lors de l'assemblage/frittage.....	140
5.2. Diminution des contraintes dans le tungstène	141
5.3. Assemblage sans densification des poudres	143
6. Tests à haut flux thermique.....	144
6.1. Protocole expérimentale des tests à haut flux thermique.....	144
6.2. Etat des échantillons avant brasage.....	145
6.3. Brasage des échantillons sur les maquettes	146
6.4. Résultats des tests à haut flux.....	147
7. Conclusion du chapitre	149
Bibliographie	151
Conclusions et Perspectives	161
Tables des figures et des tableaux	165

Annexe 1	173
Annexe 2	177
Annexe 3	178

Lexique

CIC	Compression Isostatique à Chaud
CRC	Compression Radiale à Chaud
CTE	Coefficient de dilatation thermique
DBTT	Ductile-Brittle Transition Temperature
D_{m500}	Ratio déplacement/masse à 500 °C
D_{mc}	Critère de déplacement/masse
DRX	Diffraction des Rayons X
EBS	Electron BackScatter Diffraction
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
ELM	Edge Localized Mode
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEB-EDX	Microsonde EDX couplé à un Microscope Electronique à Balayage
MEF	Méthode des Eléments Finis
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MFP	Matériau Face au Plasma
MGF	Matériaux à Gradient de Fonction
MGF@W/Cu	Matériaux à gradient de Fonction du tungstène vers le cuivre
MSA	Minimum Solid Area
NS-W	Non-sag Tungsten
ODS-W	Alliage de tungstène à base d'oxydes dispersés
PIM	Powder Injection Molding
SPS	Spark Plasma Sintering
W-Euro	Poudre de tungstène de la société Eurotungstène
W-Euro_f	Echantillon de tungstène fritté à partir de la poudre W-Euro
W-PTA	Poudre de tungstène de la société Plansee Tungsten Alloy (PTA)
W-PTA-2 %-B	Poudre de tungstène PTA dopée par 2 %Y ₂ O ₃ et broyée
W-PTA-2 %-B_f	Echantillon de tungstène fritté à partir de la poudre W-PTA-2 %-B
W-PTA-B	Poudre de tungstène de la société PTA broyée pendant 24 h
W-PTA-B_f	Echantillon de tungstène fritté à partir de la poudre W-PTA-B
W-PTA_f	Echantillon de tungstène fritté à partir de la poudre W-PTA
W-ref	Tungstène préparé par PIM
XPS	X-Ray photoelectron spectrometry

Introduction

L'évolution croissante de nos besoins énergétiques stimule la recherche de nouvelles sources pouvant fournir une plus grande quantité d'énergie pour une masse de combustible donnée [UNPD, 1994]. Les énergies concernées par les réactions intervenant au niveau des électrons (réactions chimiques, quelques eV) sont un million de fois plus faibles que celles mises en jeu par des réactions intervenant au niveau des noyaux des atomes (réactions nucléaires, quelques MeV). Deux types de réactions nucléaires sont possibles. Le premier type de réaction se produit à partir d'un noyau suffisamment lourd (par exemple l'uranium) et crée des noyaux plus légers : il s'agit de la fission. Le deuxième type de réaction se produit à partir de noyaux très légers et crée des noyaux plus lourds : il s'agit de la fusion. Dans le cadre de la fusion, la réaction la plus énergétiquement favorable est celle faisant intervenir le deutérium et le tritium ($D + T \rightarrow He + n$). Le neutron a une énergie de 14,1 MeV et servira à la production d'électricité alors que l'hélium qui possède une énergie de 3,5 MeV contribuera à chauffer le milieu réactionnel.

Pour produire des réactions de fusion nucléaire, il existe deux voies principales permettant de contrôler le milieu de réaction, le confinement inertiel et le confinement magnétique. La fusion par confinement inertiel consiste à comprimer une capsule de combustible (deutérium-tritium) à l'aide d'un laser de puissance, ce qui provoque l'implosion de la cible. La fusion par confinement magnétique consiste à confiner le combustible à l'aide de champs magnétiques intenses et à le chauffer à l'aide d'ondes ou par injection de particules rapides pour initier les réactions de fusion. Notre étude rentre dans le cadre de la fusion par confinement magnétique.

La température à atteindre au cœur du plasma est de l'ordre de 10^8 K (≈ 10 keV, pour comparaison le cœur du soleil est à une température de l'ordre de $2 \cdot 10^7$ K). Il existe une trentaine de tokamaks dans le monde entier, le tokamak le plus performant, en termes de puissance, est le JET (Culham, Angleterre). Il a réussi un record de puissance produite par fusion (16 MW) en 1997 avec un plasma deutérium-tritium qui correspond à un rendement de 0,65 (puissance fusion / puissance injectée). La communauté internationale s'est regroupée autour d'un projet commun de recherche qui devrait faire le lien entre la recherche et le futur réacteur électrogène. Ce projet mondial est nommé ITER (Cadarache, France), regroupant sept partenaires internationaux (la Chine, l'Europe, l'Inde, le Japon, la Corée du Sud, la Russie et les Etats-Unis) ; ce projet vise à démontrer la faisabilité technique de la production d'énergie par fusion.

Les composants formant la première enceinte matérielle rencontrée par le plasma sont appelés "composants face au plasma" (CFP). Ces éléments recueillent la puissance thermique du plasma, cette puissance thermique est perdue par le plasma soit par rayonnement soit par transport de la chaleur via les particules échappant au confinement. Dans le cas du rayonnement, cette puissance est perdue de façon quasi-uniforme sur toute la première paroi. Dans le cas du transport de chaleur, cette puissance est transportée par les particules chargées qui suivent des lignes de champs et par les particules neutres (comme les neutrons). Les composants recueillant cette puissance doivent être capables de supporter des flux de chaleur pouvant atteindre 10 à 20 MW/m²

avec une température de surface pouvant aller jusqu'à 3000°C. Ces composants face au plasma doivent donc avoir d'une part, de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques et, d'autre part, une température de fusion ou de sublimation élevée. Ainsi, les matériaux constituant ce type de composant doivent résister aux multiples interactions du plasma avec la paroi.

Les matériaux face au plasma prévus pour ITER étaient de deux types : le béryllium et le tungstène. Le béryllium a l'avantage d'avoir un faible numéro atomique et de piéger l'impureté oxygène, mais son inconvénient est d'avoir une température de fusion faible : il est donc prévu sur les parois les plus éloignées du plasma (surface d'environ 700 m²). Le tungstène a une température de fusion élevée, il s'érode peu mais par contre cette érosion est néfaste pour la survie du plasma car son numéro atomique est élevé : il est prévu pour des surfaces plus chaudes et plus proches du plasma (environ 100 m²). Ce matériau est utilisé comme matériau face au plasma du composant le plus chargé thermiquement: le divertor. L'objectif principal du composant divertor est d'éloigner la zone où a lieu l'interaction plasma/paroi du plasma central, afin d'éviter que les impuretés émises dans cette zone ne parviennent jusqu'au cœur de la décharge.

Un des objectifs des machines de fusion étant de réaliser des décharges plasma de longue durée, l'énergie reçue par les CFPs doit être extraite. Cette énergie est récupérée par l'intermédiaire d'un canal de refroidissement, constitué d'un alliage de cuivre, intégré au composant, dans lequel circule un fluide caloporteur.

L'optimisation des CFPs du divertor suggère donc des éléments composés de plusieurs matériaux c'est-à-dire d'une surface en tungstène exposée au plasma et d'une surface en cuivre en contact avec le fluide caloporteur. Une technologie permettant d'assembler ces matériaux a été développée pour les CFPs du divertor d'ITER. Le procédé de fabrication comprend de multiples étapes de fabrication dont des usinages et des traitements thermiques. La forte dilatation thermique différentielle entre le tungstène (matériau d'armure) et le cuivre (matériau de structure) génère d'importantes déformations permanentes lors de l'opération. Ces déformations peuvent engendrer une perte d'intégrité, sous des sollicitations cycliques, nécessitant le remplacement du composant. Afin de diminuer les déformations dues à ces sollicitations, il est ici envisagé de développer un matériau dont les propriétés physiques évolueraient de façon graduelle entre le tungstène et le cuivre. Grâce à l'utilisation d'un tel matériau, l'interface tungstène/cuivre n'existerait plus. Un tel matériau est nommé Matériau à Gradient de propriétés Fonctionnelles (MGF).

Afin de répondre à la problématique de la présence d'interface, mon étude consiste à élaborer un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles tungstène-cuivre pouvant être fabriqué à grande échelle et pouvant être utilisé pour les composants face au plasma des machines de fusion thermonucléaire. Au vue de la problématique de production en série, nous avons voulu privilégier la fabrication de ce type de matériau en une seule étape. Pour cette raison, nous avons focalisé notre étude sur la fabrication d'un MGF par la métallurgie des poudres. Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un traitement thermique de consolidation appelé frittage. Celui-ci peut être défini comme une réaction entre particules de poudre qui entraîne la formation d'un solide continu cohérent. La métallurgie des poudres est l'homologue de procédés

d'élaboration directe sans fusion de pièces métalliques (électroformage, métallisation). C'est l'un des procédés les plus intéressants pour créer sur mesure des matériaux à plusieurs phases et à texture prédéterminée, en vue d'obtenir les propriétés physiques ou mécaniques requises. Enfin, par rapport à la métallurgie conventionnelle, il faut noter des caractéristiques générales d'importance économique :

- la matière première est utilisée pratiquement à 100 %, car il n'y a pas de déchets lors de chacune des étapes de la fabrication ;
- la composition du matériau final est facilement ajustée lors de l'opération initiale,
- le procédé assure l'uniformité des dimensions et des propriétés des pièces,
- comme technique de mise en forme, la métallurgie des poudres est un procédé favorable aux grandes séries, donc intéressant les industries de consommation et celles qui recherchent la rentabilité par la standardisation des éléments de construction.

Le but de ce travail de thèse est d'étudier la faisabilité de réaliser le frittage d'un MGF tungstène (W)-Cuivre (Cu) en une seule étape en utilisant une technique de frittage spécifique nommée frittage flash ou frittage SPS (Spark Plasma Sintering). Le Frittage SPS a largement fait ses preuves ces dernières années et a donné lieu à une multitude de publications scientifiques [Orrù, 2009]. La différence majeure par rapport aux techniques de frittage conventionnelles sous charge (compression isostatique à chaud ou pressage uniaxial à chaud) est le mode de chauffage de l'échantillon. En effet, le chauffage est assuré par le passage d'un courant électrique pulsé de forte intensité et basse tension à travers les électrodes de la presse, les pistons, la matrice (généralement en graphite) et l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur alors que la mise en température du système est assurée par une source externe de chaleur lors d'un frittage conventionnel. De plus, une charge uniaxiale est appliquée. Elle permet, notamment, d'avoir des cycles de frittage courts par rapport aux méthodes de frittage conventionnelles. Néanmoins, cette technique de frittage reste un outil de R&D dont les phénomènes responsables du frittage ne sont pas encore bien connus. C'est pourquoi, les connaissances sont acquises par une approche "essais-erreurs" et non en effectuant des modélisations permettant de déterminer les conditions nécessaires à imposer à la machine.

Afin d'atteindre le but de ce travail, trois objectifs ont été fixés: le premier est de déterminer les paramètres expérimentaux permettant de réaliser l'assemblage du tungstène et du cuivre en une seule étape (cofrittage). Pour cela, il est nécessaire de maîtriser la température de frittage du tungstène. En effet, la réalisation du cofrittage W-Cu est possible si la température de frittage du tungstène est suffisamment proche de la température de fusion du cuivre (1083 °C). La diminution de la température de frittage du tungstène est donc la priorité afin de réaliser ce cofrittage. Le second objectif est de déterminer les paramètres expérimentaux permettant l'élaboration d'un assemblage W/CuCrZr. Enfin, le troisième objectif est de comprendre les mécanismes qui ont permis de générer cet assemblage. Ainsi, le plan du mémoire se décompose en 4 chapitres.

Le **chapitre 1** nous permettra tout d'abord de présenter les problématiques générales liées à l'environnement particulier d'une machine de fusion nucléaire. Une description des Composants Face au Plasma et de leurs matériaux permettra d'appréhender la problématique de fabrication de ce type de composants. Afin de définir la technique la mieux adaptée à notre application, les techniques de fabrication des Matériaux à Gradient de propriétés fonctionnelles y sont également présentées.

Afin d'étudier la réalisation d'un MGF du tungstène vers le cuivre (MGF W/Cu), il a été, au préalable, nécessaire de fabriquer par frittage SPS, à une température la plus faible possible, des échantillons de tungstène ayant pour caractéristiques d'avoir une densité maximale et une microstructure fine et contrôlée. Dans le **chapitre 2**, nous étudierons la possibilité de diminuer la température de frittage du tungstène en utilisant la technique du Frittage Flash (SPS) tout en conservant une densité maximum et une microstructure fine. L'étude des paramètres SPS, comme la température, le temps de palier, la vitesse de chauffage et la pression permet d'évaluer l'effet des paramètres sur la densification et la microstructure du tungstène. À partir de ces conditions expérimentales, la possibilité de diminuer la température de frittage du tungstène est étudiée via l'ajout d'une étape de broyage des poudres et/ou via l'ajout d'un dopant comme Y_2O_3 . Enfin, les propriétés thermiques et mécaniques des échantillons préparés sont déterminées.

Le **chapitre 3** est consacré à l'optimisation du MGF comme couche de compliance, c'est-à-dire comme couche entre le tungstène et le cuivre. Le comportement d'un CFP composé d'un MGF W/Cu est tout d'abord étudié par la Méthode des Eléments Finis (MEF) visant à représenter les conditions en opération de type ITER. Plusieurs configurations sont étudiées. La couche de compliance peut être composée d'une ou plusieurs couches intercalaires W_xCu_{1-x} . La fabrication des monocouches par SPS a ensuite été étudiée pour qu'entre autres critères les matériaux obtenus aient une densité maximale.

L'objectif du **chapitre 4** est de réaliser des assemblages W/CuCrZr sans fusion du cuivre. L'étude s'effectue "étape par étape", c'est-à-dire que l'étude porte tout d'abord sur une couche de compliance constituée d'une seule couche intercalaire W_xCu_{1-x} . Ensuite les assemblages sont réalisés avec une couche de compliance constituée de plusieurs couches intercalaires. Le nombre de couches intercalaires est augmenté au fur et à mesure. Enfin les phénomènes permettant l'assemblage entre le tungstène et le cuivre par l'intermédiaire d'une couche de compliance, sont étudiés à partir de la caractérisation des interfaces.

Chapitre 1

Les matériaux pour la fusion thermonucléaire

L'objectif de ce chapitre est, d'une part, de définir le contexte de la fusion thermonucléaire et, d'autre part, de développer la problématique de confinement d'un plasma de fusion thermonucléaire. Les différentes machines étudiant la fusion nucléaire seront explorées ainsi que certains éléments qui les constituent, en particulier le divertor et, notamment, les composants communément appelés Composants Face au Plasma. Le procédé de fabrication de ces composants et les matériaux les constituant sont décrits. Les propriétés mécaniques de ces matériaux permettant de les utiliser dans un environnement plasma, sont mises en évidence. L'ajout d'éléments chimiques pour améliorer ces propriétés est également étudié. Les avantages identifiés de l'utilisation de matériaux à gradient de propriétés fonctionnelles (MGFs) sont décrits.

Enfin, les différentes techniques de mise en forme des matériaux à gradient de propriétés fonctionnelles sont présentées. Les deux méthodes principales de mise en forme d'un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles et leurs applications pour les matériaux de la fusion sont étudiées. Ces deux méthodes sont la mise en forme par voie physique et par voie chimique. Enfin, pour consolider le MGF, la technique de frittage flash ou frittage SPS (Spark Plasma Sintering) est présentée.

1. Introduction à la fusion thermonucléaire contrôlée

1.1. La fusion thermonucléaire

Un atome est constitué d'un noyau et d'électrons gravitant autour de celui-ci. Le noyau est constitué de protons (Z , le nombre de protons) et de neutrons (n , le nombre de neutrons). La cohésion des protons dans le noyau de l'atome est due à l'énergie de cohésion qui est proportionnelle au défaut de masse du noyau. Cette énergie est définie comme la différence entre la masse totale des nucléons, séparés au repos, et celle du noyau en cohésion. Le défaut de masse de chaque atome dépend du nombre de protons. Ce défaut de masse est plus important pour les éléments intermédiaires de la classification périodique que pour les atomes légers (H, He) et les atomes lourds (U, Pu), comme le montre la courbe d'Aston (Figure 1-1).

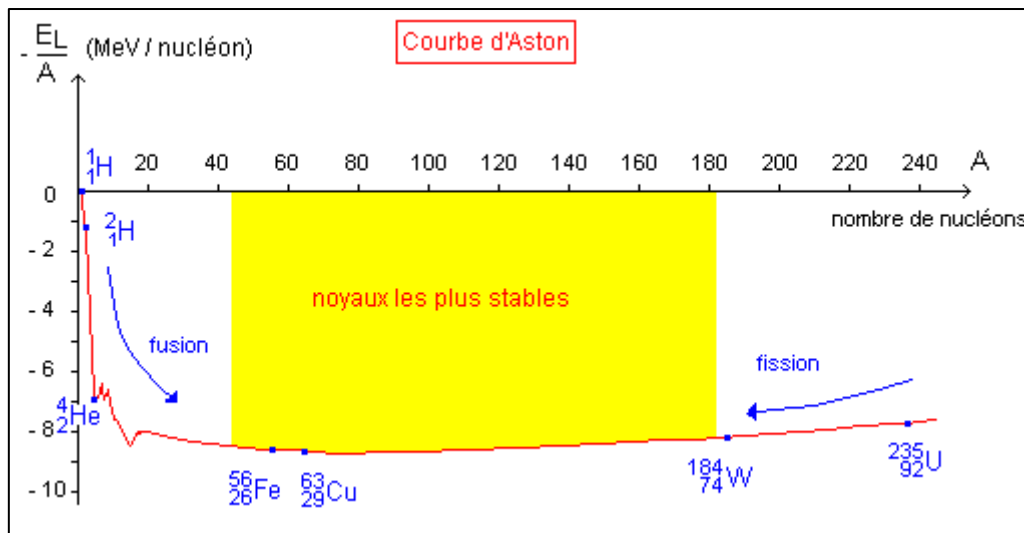


Figure 1-1 : Courbe d'Aston : l'énergie de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons dans le noyau de l'atome [http://www-fusion-magnetique.cea.fr]

La transformation d'un noyau à faible défaut de masse en un noyau à fort défaut de masse dégage de l'énergie, c'est pourquoi ces atomes sont intéressants pour les réactions nucléaires. L'énergie dégagee lors de cette transformation est quantifiable grâce à la formule d'Einstein établie en 1905 [Einstein, 1905]:

$$E = \Delta mc^2 \quad \text{Equation 1-1}$$

Où c est la célérité de la lumière (3.10^8 m.s^{-1}) et Δm la différence de masse.

Deux types de réactions nucléaires sont possibles : la fission et la fusion. Les deux types de réactions sont représentés sur la Figure 1-2.

- 1) La fusion nucléaire : deux noyaux légers se combinent pour ne former qu'un seul noyau plus lourd,
- 2) La fission nucléaire : un noyau lourd est scindé en deux par un neutron pour former deux noyaux plus légers.

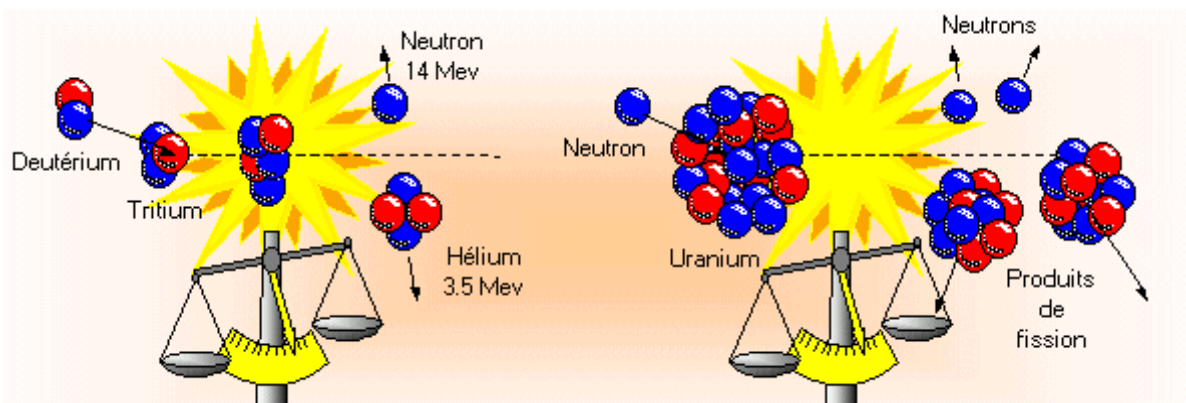


Figure 1-2 : Représentation schématique du bilan énergétique de la fusion et de la fission nucléaire [http://www-fusion-magnetique.cea.fr]

Les réactions de fusion sont nombreuses, mais seules celles qui possèdent une section efficace suffisante (Figure 1-3) sont intéressantes pour une application industrielle de production d'énergie.

La réaction de fusion ayant la section efficace la plus élevée est la réaction dite D-T. En effet, elle fait intervenir deux isotopes de l'hydrogène : le deutérium et le tritium. Le tritium est un isotope radioactif de l'hydrogène ayant une période de demi-vie de 12,3 ans. Cette réaction libère un neutron de 14,03 MeV et un atome d'hélium (aussi appelé particule α) de 3,56 MeV.

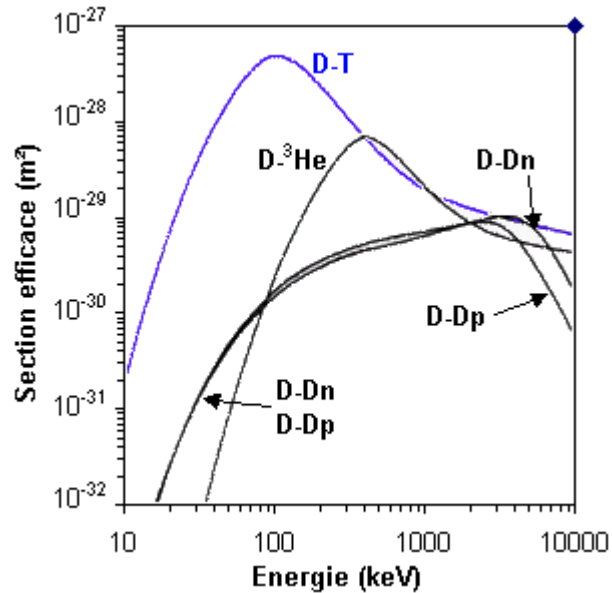


Figure 1-3 : Sections efficaces des réactions de fusion en fonction de l'énergie relative des réactifs employés

L'avantage de cette réaction de fusion est que l'un des combustibles, le deutérium, est présent de manière abondante dans l'eau de mer (33 mg.L⁻¹). Les réserves pour cet élément sont donc pratiquement inépuisables. A contrario, le tritium est beaucoup plus rare sur Terre. Il existe un atome de tritium pour 10¹⁷ atomes d'hydrogène. Dans les futurs réacteurs de fusion nucléaire, le tritium sera produit par le bombardement neutronique des parois en lithium.

1.2. Le plasma

L'énergie nécessaire pour fusionner un atome de deutérium et un atome de tritium doit être suffisamment élevée pour vaincre leur barrière coulombienne. Dans ce cas particulier, elle doit être au moins de 100 keV. Les températures mises en jeu doivent être suffisamment élevées. Une telle condition peut être atteinte au sein d'un gaz totalement ou partiellement ionisé dans lequel les électrons sont détachés du noyau des particules. Cet état de plasma correspond au quatrième état de la matière (Figure 1-4).

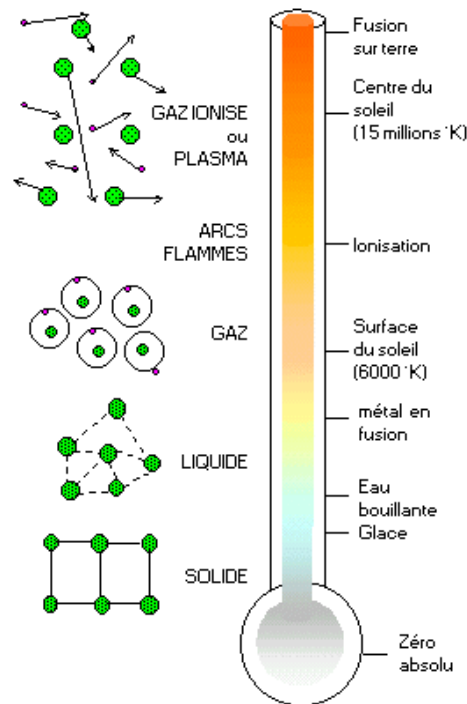


Figure 1-4 : Schéma représentatif des différents états de la matière. [<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

Le plasma est présent dans l'univers sous différentes formes avec des caractéristiques de températures, densités et degrés d'ionisation très différentes. La température du plasma correspond à l'énergie cinétique de ses particules (E_{cin}) par l'équation 1-2.

$$E_{cin} = \frac{3}{2} k_b T \quad \text{Equation 1-2}$$

Où k_b est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) Cette température peut varier de quelques centaines de degrés à plusieurs millions de degrés suivant le plasma considéré. Les plasmas peuvent être catégorisés en deux types : les "plasmas froids" qui sont faiblement ionisés et les "plasmas chauds" qui sont fortement ionisés. Dans le centre des étoiles, la densité d'un plasma peut atteindre jusqu'à $10^{30} \text{ particules} \cdot \text{m}^{-3}$ alors que dans les gaz interstellaires, la densité du plasma n'est que de quelques $\text{particules} \cdot \text{m}^{-3}$.

Dans un "plasma chaud", l'énergie des particules est suffisamment élevée pour vaincre la répulsion coulombienne et les réactions de fusion peuvent s'amorcer. Pour que la réaction de fusion puisse être utilisée dans un réacteur de fusion économiquement viable, l'énergie produite par les réactions de fusion doit compenser au minimum les pertes inhérentes à la production d'énergie. Cette condition est connue sous le nom de critère de Lawson [Lawson, 1956].

1.3. Bilan d'énergie et critère de Lawson

En régime stationnaire le bilan énergétique entre les sources alimentant un plasma et les pertes qui le refroidissent peut s'écrire suivant :

$$\frac{dE}{dt} = P_{source} - P_{perte} = 0 \quad \text{Equation 1-3}$$

Où E est l'énergie contenue dans le plasma. Dans le plasma, E peut s'écrire comme :

$$E = 3 \cdot n \cdot k_b \cdot T \cdot V \quad \text{Equation 1-4}$$

Avec V le volume du plasma, n sa densité et T sa température.

La principale source d'énergie d'un plasma (P_{source}) est la puissance de fusion, notée P_{fusion} . Cette puissance est issue de la réaction thermonucléaire entre les atomes. Elle peut s'exprimer sous la forme :

$$P_{fusion} = N_{fusion} \cdot E_{fusion} = \frac{n^2}{4} \cdot \langle \sigma \cdot v \rangle \cdot V \cdot E_{fusion} \quad \text{Equation 1-5}$$

Les termes sont identifiés comme suit :

- Le terme N_{fusion} représente le nombre total de réactions se produisant par unité de temps dans le plasma.
- E_{fusion} est l'énergie libérée par la réaction de fusion c'est-à-dire environ 17,59 MeV pour la réaction de fusion D-T.
- $\langle \sigma \cdot v \rangle$ est le taux de réaction de fusion nucléaire.

L'énergie de fusion (E_{fusion}) comprend, à 80 %, l'énergie des neutrons et, à 20 %, celles des particules α . Etant chargées, ces particules restent confinées magnétiquement et cèdent leur énergie par collision. Cette énergie est notée P_{alpha} . Les neutrons, quant à eux, ne possédant aucune charge électrique, ne restent pas confinés dans le plasma et s'en échappent rapidement sans interagir avec lui, ni céder leur énergie. Ces particules sont arrêtées par les matériaux des composants entourant la chambre à vide du tokamak.

L'autre terme du bilan énergétique, la puissance perte (P_{perte}) peut être définie par la densité énergétique du plasma D-T et le temps de confinement de l'énergie dans le plasma (τ_E) par l'équation suivante :

$$P_{perte} = \frac{W}{\tau_E} \quad \text{Equation 1-6}$$

La densité énergétique du plasma D-T s'exprime de la façon suivante :

$$W = \frac{3}{2} k_b \cdot (n_{electron} \cdot T_{electron} + n_D \cdot T_D + n_T \cdot T_T) \quad \text{Equation 1-7}$$

Si on considère un plasma neutre contenant autant de noyaux de deutérium que de noyaux de tritium et dont la température est uniforme, l'expression devient :

$$W = 3 \cdot k_b \cdot n \cdot T \quad \text{Equation 1-8}$$

Où n est la densité totale d'ions, k_b est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température. Donc P_{perte} peut s'écrire :

$$P_{perte} = \frac{3 \cdot k_b \cdot n \cdot T}{\tau_E} \quad \text{Equation 1-9}$$

Le temps de confinement correspond à la capacité globale du plasma à conserver son énergie. Ces pertes d'énergie sont essentiellement dues au rayonnement du plasma et également à la diffusion des particules vers sa périphérie. Si l'énergie venant de la réaction de fusion ne suffit pas pour compenser les pertes du plasma, il est nécessaire pour maintenir le plasma de lui fournir une puissance de chauffage additionnelle notée P_{ext} . Le chauffage additionnel se décompose en trois grandes familles :

- Le chauffage ohmique qui permet de chauffer le plasma par le passage d'un courant électrique dans celui-ci.
- Le chauffage par injection de particules neutres très énergétiques qui chauffent le plasma en rentrant en collision avec les particules du plasma.

- Le chauffage par ondes radio-fréquences qui consiste à coupler une onde au plasma à une fréquence permettant de mettre en résonance une catégorie de particules du plasma afin de leur transmettre de l'énergie.

Les sources d'énergie alimentant le plasma sont donc l'énergie des particules α et l'énergie apportée par les sources extérieures :

$$P_{source} = P_{\alpha} + P_{ext} \quad \text{Equation 1-10}$$

L'expression du bilan énergétique peut donc s'écrire, à l'état stationnaire :

$$P_{perte} = P_{source} = P_{\alpha} + P_{ext} = \frac{3 \cdot k_b \cdot n \cdot T}{\tau_E} \quad \text{Equation 1-11}$$

Le facteur d'amplification, Q , d'un plasma peut être défini comme le rapport entre la puissance fournie par les réactions de fusion ayant lieu dans le plasma et la puissance extérieure fournie pour le maintenir à température :

$$Q = \frac{P_{fusion}}{P_{ext}} = \frac{P_{\alpha}}{P_{ext}} \quad \text{Equation 1-12}$$

À partir des équations 1-5, 1-11 et 1-12, il est possible d'établir une relation entre les différents paramètres plasma (densité, température, temps de confinement) en fonction du facteur d'amplification :

$$n\tau_E = \frac{12 \cdot k_b \cdot T}{E_{fusion} \left(\frac{E_{alpha}}{E_{fusion}} + \frac{1}{Q} \right) < \sigma v >} \quad \text{Equation 1-13}$$

Lawson a défini en 1956 [**Lawson, 1956**] le critère qui permet d'identifier les températures de plasma, la densité et le temps de confinement pour que la réaction de fusion soit réalisable dans le cadre d'une utilisation de la fusion comme source d'énergie électrique. Le critère de Lawson peut donc se définir de la manière suivant :

$$n \times T \times \tau_E > 10^{21} m^3 \cdot keV \cdot s \quad \text{Equation 1-14}$$

Où n représente la densité du plasma (en particule par m^3), T la température du plasma (en keV) et τ_E la durée de confinement du plasma (en s). La valeur du facteur d'amplification Q constitue un objectif dans la recherche menée sur la fusion nucléaire, il y a 3 valeurs importantes de ce facteur qui sont identifiées :

- $Q = 1$, qui correspond au « break-even » ; la puissance produite par les réactions de fusion dans le plasma est égale à la puissance extérieure apportée.
- Lorsque $Q = 5$, la puissance apportée au plasma par les particules α (qui représente 20% de la puissance générée par la fusion) est égale à la puissance extérieure apportée.
- $Q = \infty$, qui correspond à l'ignition, la réaction de fusion s'auto-entretient. Il n'est plus nécessaire d'ajouter de puissance extérieure dans le plasma.

Pour qu'un réacteur soit viable économiquement, il faut que le facteur d'amplification ait une valeur supérieure à 20.

1.4. Le confinement du plasma

Toute la difficulté du contrôle des réactions provient de la difficulté de confinement du plasma à une température et, pendant un temps suffisamment long, pour maintenir les réactions de fusion. En effet, un plasma a tendance à se disperser et donc à se refroidir. Cette tendance est contrebalancée par la force gravitationnelle dans les étoiles. Sur Terre, il est donc nécessaire

d'étudier d'autres méthodes de confinement du plasma. Deux types de confinement sont étudiés sur Terre :

- 1) Le confinement inertiel.
- 2) Le confinement magnétique.

1.4.1. Le confinement inertiel

Le principe de la fusion par confinement inertiel est de porter une capsule sphérique contenant les combustibles (D-T) de 2 mm de diamètre à très haute pression (10^9 bar) pendant un temps extrêmement court (10^{-11} s). Le confinement est obtenu par la convergence de faisceaux laser hautement énergétiques (1 MJ). La matière atteint une température de 10 millions de Kelvin. L'impact des lasers chauffant violemment la capsule sphérique provoquera alors son implosion par compression. La vaporisation de sa couche externe provoque une onde de choc vers le centre de la cible entraînant une compression des combustibles. Cette compression augmente la densité et la température au centre de la capsule provoquant ainsi la fusion des premiers noyaux. L'énergie dégagée par cet amorçage alimente alors le plasma créé et permet la fusion du reste du combustible.

1.4.2. Le confinement magnétique

Le principe de la fusion par confinement magnétique est de confiner le plasma par des champs magnétiques dans un espace torique. Contrairement à la fusion par confinement inertiel, les volumes mis en jeu sont plus conséquents (1000m^3). De plus, la densité du plasma est plus faible (10^{-5} fois celle de l'air) pour un temps caractéristique long (dizaine de secondes) et à des températures élevées ($\approx 10\text{KeV}$). Les particules chargées du plasma suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champs magnétiques. Une géométrie torique (Figure 1-5) est utilisée afin de refermer la ligne de champ et d'augmenter le temps de confinement des particules.

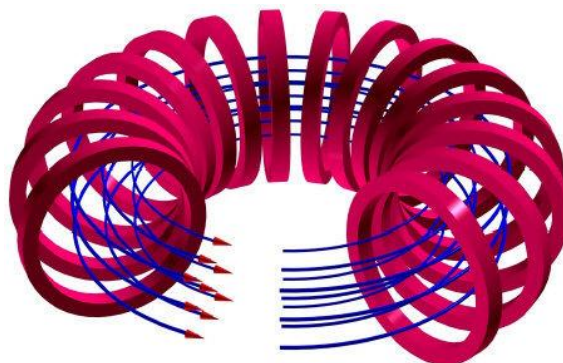


Figure 1-5 : Lignes de champ toroïdal (en bleu) créées par les bobines verticales de champ toroïdal (en rouge)
[<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

Toutefois, une dérive verticale apparaît au travers de la force centrifuge et du champ magnétique toroïdal créé qui n'est pas homogène au sein du tore. Ainsi les ions chargés positivement dérivent vers le haut et les électrons vers le bas (Figure 1-6). Or cette dérive observée limite très fortement le confinement optimal du plasma.

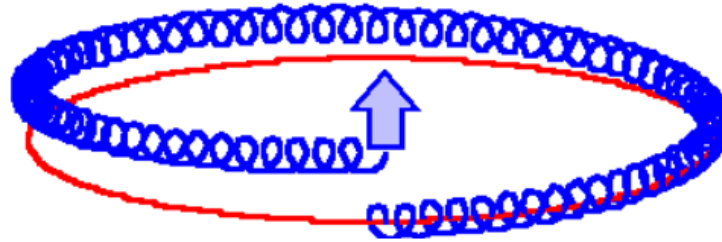


Figure 1-6 : Dérive verticale d'un ion (en bleu) le long d'une ligne de champs magnétique (en rouge) refermée
[<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

Pour empêcher cette dérive verticale, il est nécessaire d'ajouter un champ magnétique avec une composante verticale, il s'agit du champ magnétique poloïdal. Ce champ magnétique est créé en faisant circuler un courant dans le plasma (Figure 1-7).

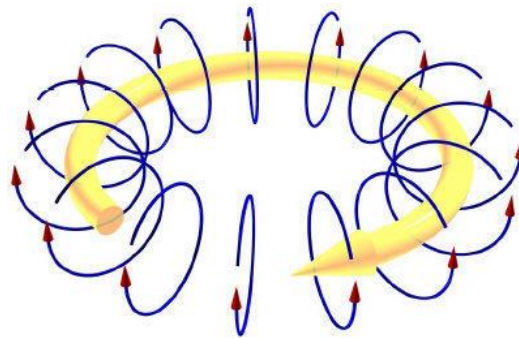


Figure 1-7 : Lignes de champ poloïdal (en bleu) créées par la circulation d'un courant dans le plasma (en jaune)
[<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

La combinaison des champs magnétiques poloïdal et toroïdal permet de créer un champ hélicoïdal qui s'enroule autour des deux configurations magnétiques. Dans ce cas, la dérive est nulle, les particules qui suivent les lignes de champs vont parcourir une distance plus grande dans le tore, ce qui augmente leur temps de confinement et donc leur probabilité de fusionner. C'est le principe du tokamak dont la configuration magnétique des lignes de champ est illustrée sur la Figure 1-8. La Figure 1-9 montre un tokamak composé de bobines magnétiques poloïdales et toroïdales.

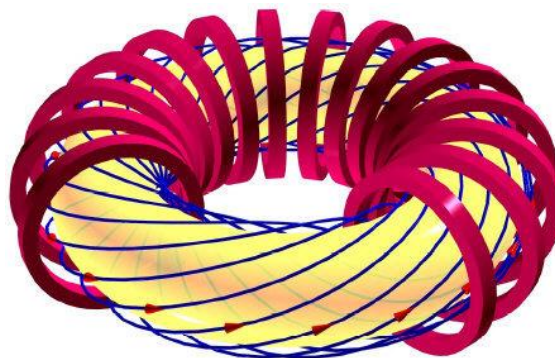


Figure 1-8 : Champ magnétique hélicoïdal (en bleu) [<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

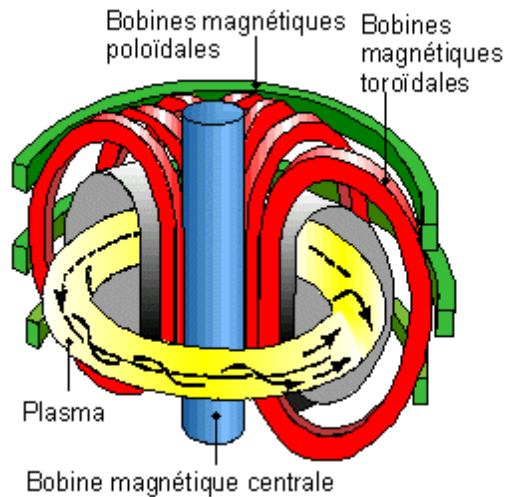


Figure 1-9 : Schéma d'un tokamak type, avec les différentes bobines. [<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

Il existe une autre configuration magnétique où il n'y a pas de champ toroïdal mais uniquement un champ hélicoïdal qui est directement créé par un assemblage de bobines hélicoïdales (Figure 1-10) : c'est le cas du stellarator. L'assemblage d'un stellarator nécessite une très grande précision dans la construction de ses bobines car celles-ci présentent une géométrie complexe.

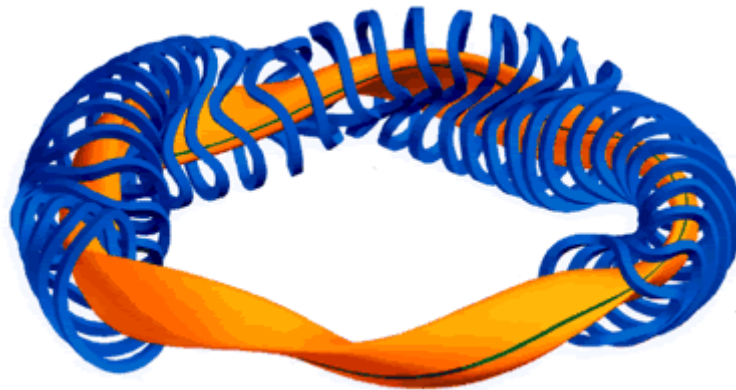


Figure 1-10 : Configuration d'un stellarator avec son plasma (orange) et ses bobines (bleu) [<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

Dans la suite, nous nous intéresserons, plus particulièrement, aux tokamaks.

1.4.3. Les tokamaks actuels et futurs

Il existe aujourd'hui plusieurs dizaines de machines de fusion dans le monde. On ne peut pas encore parler de réacteur, dû au caractère expérimental et à la non production d'énergie de ces machines. Chaque machine dans le monde a son caractère de recherche particulier. Par exemple les tokamaks JET (Joint European Torus, Grande Bretagne) et JT-60 U (Japon) sont les plus puissants et performants dans le monde. La machine JET possède la particularité de pouvoir fournir une puissance de fusion importante (16 MW en 1997) mais pendant un temps court (quelques secondes). Lors de cet essai, le facteur d'amplification (Q) obtenu était de 0,65. Il existe d'autres machines de

fusion qui sont caractérisées par des décharges plasma de longue durée, tel que le tokamak Tore Supra (CEA Cadarache, France). Pour obtenir des décharges plasma de longue durée, le tokamak est notamment équipé de bobines magnétiques supraconductrices refroidies par de l'hélium liquide à la température de 1,8 K. L'avantage des bobines magnétiques supraconductrices est de limiter l'échauffement de ces bobines. En effet, un courant de l'ordre de mille ampères est délivré dans ces bobines permettant de maintenir un champ toroïdal stationnaire. L'autre particularité du tokamak Tore Supra est que son enceinte à vide est activement refroidie, permettant de limiter la température de l'enceinte. Ce sont ces deux particularités qui ont permis, notamment, au tokamak Tore Supra de battre le record du monde de la durée d'une décharge plasma pour un temps de 6,5 min en 2003.

Un projet réunissant sept partenaires à travers le monde (Chine, Europe, Inde, Japon, Corée du Sud, Russie et Etats-Unis) ayant pour but la fabrication d'un tokamak qui produira 500 MW sur 400 s, pour un facteur d'amplification (Q) de 10, a été lancé il y a une vingtaine d'années. Ce projet nommé ITER pour International Thermonuclear Experimental Reactor est en cours de construction sur le site de Cadarache. Le premier plasma d'ITER est prévu pour 2024.

Le but du projet ITER est de montrer la faisabilité de la production d'énergie grâce à la fusion nucléaire mais il ne produira pas d'électricité. Pour cela, un projet à plus long terme qu'ITER appelé DEMO (DEMONstration power plant) démontrera la faisabilité économique des réacteurs électrogènes de fusion du futur (prévu en 2050). Le facteur d'amplification visé pour DEMO sera de $Q = 25$. Les neutrons, produits des réactions de fusion, bombardent la couverture tritigène (à base de lithium) et permettront la formation du tritium.

Le flux thermique absorbé par le fluide caloporteur circulant dans les parois du réacteur est ensuite converti en énergie électrique à l'aide d'un alternateur couplé à une turbine comme dans toutes les centrales nucléaires actuelles. Un système complet de pompage des déchets de combustion (He), de séparation isotopique et d'injection de gaz permettra de gérer les déchets et les combustibles primaires (Li et D). L'ensemble de ces systèmes est représenté par la Figure 1-11.

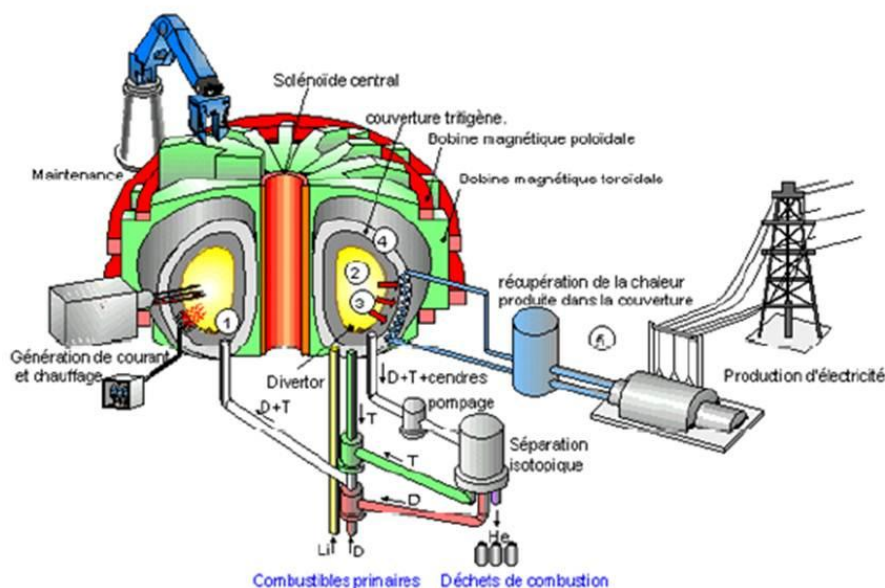


Figure 1-11 : Schéma conceptuel d'un réacteur de fusion nucléaire. [<http://www-fusion-magnetique.cea.fr/>]

Afin d'étudier les phénomènes physiques, de nombreux tokamaks ont été construits dans le monde. Ces tokamaks peuvent être représentés dans un référentiel (puissance, durée d'impulsions) montrant ainsi le chemin à parcourir pour aller vers la fabrication d'un réacteur électrogène (Figure 1-12).

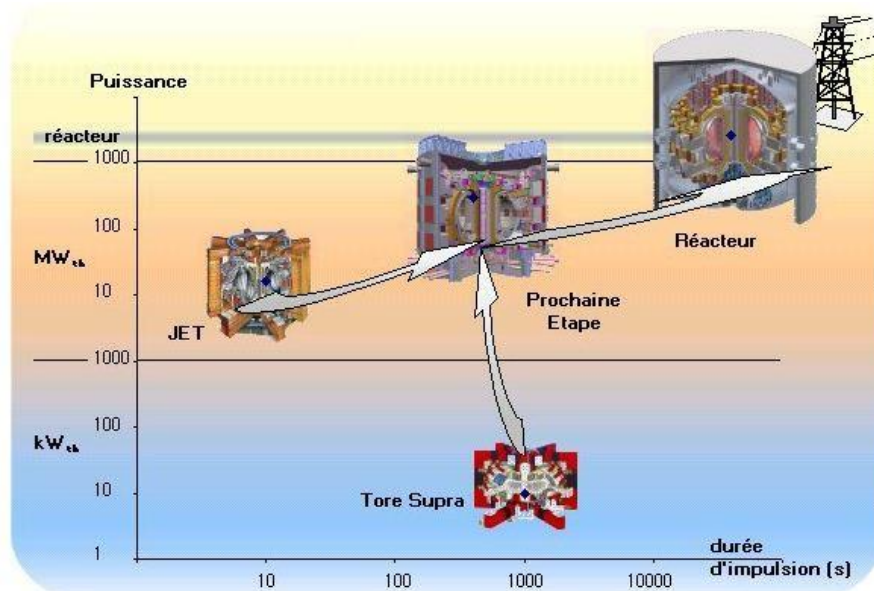


Figure 1-12 : Schéma récapitulatif de la loi d'échelle entre puissance de fusion et durée de l'impulsion plasma [www-fusion-magnetique.cea.fr/]

2. Les Composants Face au Plasma (CFPs)

2.1. Le divertor

Le confinement des particules au centre du plasma est assuré par la combinaison d'un champ magnétique toroïdal et poloïdal. Cependant, cet équilibre magnétique nécessite un contact matériel entre le bord du plasma et l'enceinte du tokamak au travers du divertor (Figure 1-7) qui est le composant face au plasma (CFP) thermiquement le plus sollicité. En effet, au niveau du cœur du plasma, les particules α (produits de la fusion entre D et T) transfèrent leur énergie aux électrons et aux ions dans le plasma permettant ainsi de contribuer au maintien des performances du plasma (température). De même que pour le deutérium et le tritium, l'hélium va diffuser du cœur vers le bord du plasma. Dès lors ces ions suivent les lignes de champs magnétiques et vont interagir avec le divertor. Au cours de cette interaction, ces ions sont neutralisés et repartent de la surface sous la forme d'atomes et de molécules. Un système de pompage au sein du divertor évacue d'une part, les cendres d'hélium et, d'autre part, le tritium et le deutérium permettant ainsi le contrôle de la concentration en deutérium et en tritium au sein du plasma.

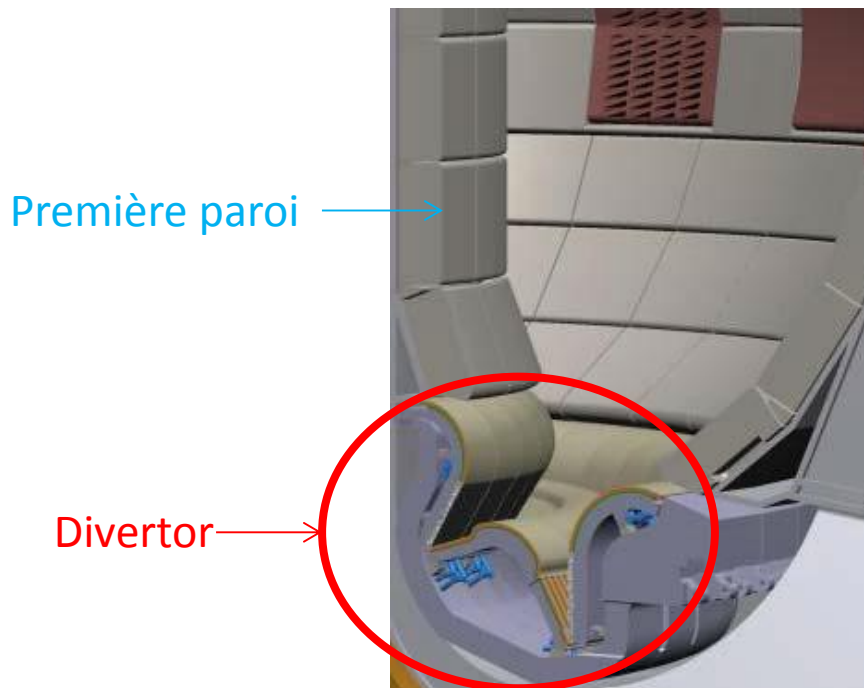


Figure 1-13 : Coupe du tokamak ITER avec le divertor dans la partie basse de l'enceinte à vide

Les éléments qui composent le divertor doivent donc être dimensionnés pour supporter et contrôler à la fois les flux de particules (flux ionique, électronique, rayonnement, neutrons) et les flux de chaleurs associés. En terme de flux de chaleur, ces composants sont extrêmement sollicités ; de 5 à 10 MW.m⁻² à l'état stationnaire et jusqu'à 20 MW.m⁻² en régime transitoire, sachant qu'ils doivent conserver leurs propriétés thermomécaniques et ne pas s'éroder au risque de polluer le plasma central.

2.2. Les différents types de Composants Face au Plasma (CFPs)

Les CFPs représentent un défi technologique majeur dans le contrôle de la réaction de fusion nucléaire. En effet, ils doivent être capables de supporter les flux de chaleur issus du plasma. Deux grands types de CFPs existent : les composants activement refroidis comme sur Tore Supra ou ITER et les composants inertiels comme dans le tokamak JET. Le matériau qui doit constituer les CFPs doit avoir les propriétés suivantes :

- Résister aux fortes contraintes thermomécaniques rencontrées dans un environnement de fusion,
- Une température de fusion élevée (> 2000 °C),
- Un faible taux d'érosion,
- Une faible capacité de rétention de l'hydrogène,
- Un numéro atomique faible, afin d'éviter que le plasma soit pollué par la pulvérisation et la dilution du carburant en cas d'érosion du matériau,
- Un faible taux d'activation et un temps de décroissance radioactive court.

Jusqu'à aujourd'hui, le carbone et le béryllium étaient les matériaux constituant les CFPs. Toutefois, il a été montré, lors d'une campagne expérimentale D-T dans le tokamak JET, que le carbone réagissait très fortement avec les isotopes de l'hydrogène. En effet, les particules incidentes du plasma peuvent arracher des atomes de carbone de la paroi par érosion physique et/ou chimique. Ces atomes de

carbone peuvent alors se lier avec le deutérium et/ou le tritium pour former des hydrocarbures et se déposer dans des zones quasiment inaccessibles pour un éventuel nettoyage [Loarer, 2009]. En raison de sa radiotoxicité, l'accumulation de tritium dans un réacteur de fusion est strictement limitée à un niveau maximum de 700g pour ITER. Les forts taux de rétention observés avec le carbone ne permettent pas d'utiliser le carbone qui limiterait le nombre de décharges à 50-100 pour ITER.

Pour ITER, le béryllium a été choisi comme matériau de première paroi (Figure 1-13) pour sa capacité à ne pas polluer le plasma et ne pas augmenter les pertes d'énergie du plasma par rayonnement grâce à son faible numéro atomique. Les flux de particules et de chaleur associés n'excèdent pas 5 MW.m^{-2} . Ce matériau possède une forte capacité de piégeage de l'oxygène qui permet de limiter la pollution du plasma par la formation d'oxyde de béryllium. Enfin, le piégeage de tritium est environ 10 à 30 fois plus faible que pour le carbone [Rubel, 2012]. En revanche, sa température de fusion est peu élevée (1287 °C), ce qui ne permet pas de l'utiliser sur des zones où les flux de chaleur sont de l'ordre de $10 \text{ à } 20 \text{ MW.m}^{-2}$. Un des inconvénients du béryllium est aussi sa toxicité et sa capacité à être très réactif avec l'eau.

2.3. Les composants à hauts flux thermiques

Les composants à hauts flux thermiques sont les CFPs qui constituent le divertor d'un tokamak. Les flux thermiques étant plus intenses sur le divertor, le matériau face au plasma (MFP) ne peut être le béryllium. Le tungstène est le matériau ayant les propriétés les plus susceptibles de répondre aux spécifications. Afin d'extraire la chaleur via un fluide caloporteur, les CFPs d'ITER sont des composants activement refroidis.

D'un point de vue technologique, deux types de concepts ont été développés pour le divertor : le concept de tuile plate et le concept de monobloc. Pour le divertor d'ITER, la partie dôme sera constituée de tuiles plates, les cibles verticales seront composées de monoblocs. Les deux concepts sont constitués de plusieurs matériaux : un matériau d'armure faisant face au plasma, un matériau qui permet d'évacuer la chaleur et une couche de compliance (Figure 1-14).

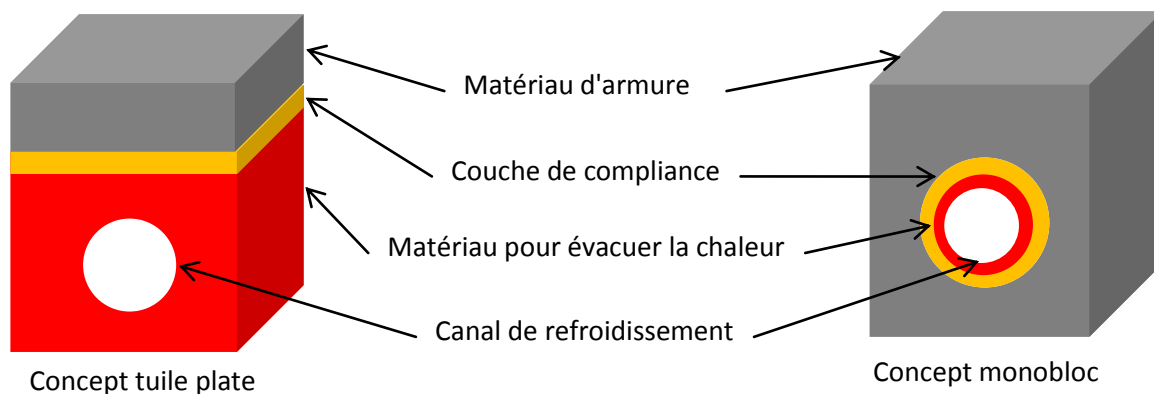


Figure 1-14 : Concepts tuile plate et monobloc

Les matériaux constituant le divertor sont plus particulièrement décrits dans la suite de ce chapitre.

3. Les matériaux constituant le divertor

3.1. Matériau de structure : CuCrZr

Le matériau de structure qui permet également d'évacuer la chaleur est constitué de cuivre à durcissement structural. Le durcissement structural est un procédé permettant de durcir un alliage métallique. Ce cuivre, nommé CuCrZr, contient entre 0,3 % et 1,2 % en masse de chrome et entre 0,03 % et 0,3 % de zirconium. Le CuCrZr subit un recuit à 1000 °C pendant 1 h, suivi d'une trempe rapide à l'eau, puis d'un traitement de revenu à une température supérieure à 450 °C pendant plus d'une heure. Le durcissement structural du CuCrZr est dû à la formation des précipités CuCr_2 et CuZr_2 aux joints de grains [Ivanov, 2002].

3.2. Couche de compliance : Cu-OFHC

La couche de compliance (de l'ordre de 1 à 3 millimètres) est insérée pour établir une transition entre le tungstène et le CuCrZr. Cette couche est constituée de cuivre doux pur (entre 99,95 et 99,99 %), noté Cu-OFHC pour Oxygen Free High Conductivity. La couche de compliance permet de compenser les dilatations différentielles entre le tungstène et le CuCrZr.

3.3. Matériau d'armure : W

Le tungstène cristallise selon une structure cubique centrée en dessous de sa température de fusion qui est de 3422 °C. Le tungstène est le métal le plus réfractaire du tableau périodique. Il est notamment utilisé comme filaments des ampoules électriques et comme électrodes dans les microscopes électroniques à balayage ou à transmission par exemple. C'est sa haute conductivité électrique ($8,9 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ à 20 °C) et son coefficient d'émission d'électrons élevés (4,54 eV) qui font que le tungstène peut être utilisé dans ces applications. D'autres métaux ont de meilleures propriétés d'émission mais le tungstène est le seul métal utilisé comme émetteur d'électrons en raison de sa faible pression de vapeur saturante¹ [Lassner, 1999]. De plus, ses propriétés d'émission ont été améliorées par l'addition de certains oxydes métalliques et une microstructure adaptée. Grâce à ses propriétés, le tungstène est également utilisé pour les contacts électriques et les éléments de chauffage dans les fours à haute température.

Une proportion importante de tungstène est produite par métallurgie des poudres (Paragraphe 4.3.2.). Les poudres de tungstène nécessitent généralement des températures de mise en forme élevées dues à un point de fusion du tungstène très élevé. Pour obtenir une densité relative² importante du tungstène, un travail mécanique à chaud, comme la Compression Isostatique à Chaud (CIC), est nécessaire [Kitsunai, 1999], [Ishijima, 2004]. Pendant le traitement du tungstène, le matériau est exposé à des températures élevées (> 2000 °C) pendant une période prolongée (plusieurs heures) qui conduit à une augmentation de la taille des grains [Kitsunai, 1999], [Babak

¹ Pression de vapeur saturante : pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée dans un système fermé.

² Densité relative : Rapport entre la masse volumique mesurée et la masse volumique théorique du matériau.

1983]. Ceci n'est pas souhaité car les propriétés mécaniques sont dégradées par cette croissance des grains, notamment par l'augmentation de la fragilité. Par conséquent, induire une certaine plasticité³ et améliorer la maniabilité⁴ des matériaux à base de tungstène sont les objectifs des études sur le tungstène.

3.3.1. Le tungstène comme Matériau Face au Plasma (MFP)

Le tungstène est le matériau qui sera utilisé comme matériau d'armure des CFPs [Lipschultz, 2007]. Afin de répondre aux conditions d'utilisation et d'opération d'ITER, la concentration des éléments contaminants (carbone, fer, azote, nickel, oxygène, silicium) doit être inférieure à 400 ppm. La densité relative du matériau d'armure doit être supérieure ou égale à 98,5 % [ITER Handbook, 2008]. Les avantages et les inconvénients du tungstène comme matériau face au plasma (MFP) sont répertoriés dans le Tableau 1-1.

Avantages
Point de fusion élevé
Faible érosion
Résistance à la contrainte thermique
Conductivité thermique élevée
Faible dilatation thermique
Faible rétention du tritium
Inconvénients
Z élevé (peu de W autorisé dans le plasma)
Recristallisation
Difficulté d'usinage
Forte température de transition ductile à fragile
Forte différence de coefficient de dilatation thermique entre le W, le Cu et l'acier inoxydable.
Friabilité due aux neutrons
Transmutation due à l'irradiation
Forte radioactivité
Faible résistance à la croissance des grains

Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients du tungstène comme MFP [Pintsuk 2012]

Les matériaux à base de tungstène sont confrontés à de la fragilité à basse et haute température, à la recristallisation et à la fragilité induite par irradiation [Pintsuk, 2012].

La relative haute température de transition ductile⁵-fragile⁶ (DBTT) de 600 °C du tungstène pur est un obstacle majeur à son utilisation à température ambiante [Yar, 2011]. La température de transition ductile-fragile est la température en-dessous de laquelle le matériau a tendance à se fissurer sous une contrainte mécanique au lieu de se déformer. Seuls les monocristaux de tungstène pur montrent une certaine ductilité, même à très basse température (jusqu'à 20 K) [Lassner, 1999]. Le tungstène polycristallin, quant à lui, a une plus faible dureté et est fragile au-dessus de la DBTT.

³ Plasticité : Déformation irréversible d'un matériau. Elle se produit par un réarrangement de la position relative des atomes, ou plus généralement des grains

⁴ Maniabilité : Capacité d'un matériau à être facilement travaillé

⁵ Ductilité : Capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans rompre.

⁶ Fragilité : Capacité d'un matériau à se fracturer sans se déformer lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée.

Ainsi, le tungstène ne peut être utilisé que pour des applications structurales à une température inférieure à la DBTT [Pintsuk, 2012].

De manière générale, la stabilité microstructurale d'un matériau est un enjeu majeur afin de maintenir les propriétés mécaniques des matériaux. Or dans le tungstène, à partir de 1300 °C, un phénomène de recristallisation modifie la microstructure. Les grains de tungstène exposés à cette température grossissent. Le phénomène de recristallisation du tungstène détériore potentiellement la résistance à haute température [Yar, 2011].

Pour l'utilisation du tungstène comme MFP, la DBTT et la stabilité microstructurale sont des facteurs à prendre en considération. La composition chimique des matériaux détermine en grande partie les propriétés mécaniques des alliages. L'ajout d'éléments d'alliage est un moyen efficace pour améliorer la ténacité⁷ et la ductilité des matériaux à base de tungstène, en abaissant la DBTT [Kitsunai, 1999], [Pintsuk 2012]. Les alliages de tungstène à base de rhénium et les matériaux composites à base de cobalt sont des exemples. Un autre groupe de matériaux intéressants sont les alliages de tungstène à base d'oxydes dispersés ou ODS-W. Les ODS-W à base de ThO₂ sont des exemples préliminaires qui sont largement utilisés pour des applications d'émission d'électrons. Toutefois, en raison du fait que le thorium est un élément radioactif, la recherche s'est tournée vers la mise au point de ODS-W renforcés par d'autres oxydes réfractaires non radioactifs tels que La₂O₃, Y₂O₃, HfO₂, ZrO₂, CeO₂ etc [Yar, 2011], [Kim, 2009], [Pintsuk 2012], [Mabuchi, 1997], [Mabuchi, 1996].

3.3.2. Modification de la température de transition ductile-fragile

Les dispersions de particules d'oxydes inhibent la recristallisation et la croissance des grains [Zhang, 2009]. Elles améliorent également la résistance à haute température et la résistance au fluage en empêchant les mouvements des joints de grains⁸ [Kitsunai, 1999]. Cependant, la résistance mécanique insatisfaisante des matériaux à base de W à basse température peut être la conséquence de grains de tungstène grossiers [Milman, 1986].

Il a été montré que le W-La₂O₃ a une meilleure résistance mécanique que le W pur entre 1000 et 1700 °C [Mabuchi, 1997]. Le W-La₂O₃ présente une structure de grains allongés [Mabuchi, 1996]. Le La₂O₃ permet d'augmenter la température de recristallisation (de 100 à 350 K) en supprimant la recristallisation secondaire (c'est à dire la migration des joints de grains). Cela permet d'améliorer l'usinabilité du tungstène après frittage à température ambiante et donc de réduire les coûts de fabrication. Cependant la présence d'un oxyde métallique, ayant une température de fusion inférieure (2588 K) à celle du tungstène pur, diminue la température de fusion du matériau allié et réduit donc sa résistance à l'érosion [Pintsuk 2012].

3.3.3. Stabilité microstructurale

La température de recristallisation peut être augmentée par durcissement structural ou par renforcement. La première application de ce genre de tungstène est appelée le "Non-Sag tungsten" (NS-W), et est utilisé dans les ampoules à filament. Ils ont montré une meilleure résistance au fluage.

⁷ Ténacité : Capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure.

⁸ Joint de grains : Interface entre deux cristaux de même nature dans une structure polycristalline.

L'étude de l'ajout de potassium dans le tungstène (NS-W) a ouvert la voie à de nouveaux procédés de modifications structurales du tungstène [Briant 1993]. Le potassium permet de diminuer la température de recristallisation par emboîtement de longs grains. Les alliages à base de potassium montrent également une résistance au fluage⁹ plus élevée [Briant 1993].

L'alliage à base de tungstène le plus répandu commercialement est l'alliage W-Re. Cet alliage possède une ductilité et une ténacité meilleures que celle du W pur. Le rhénium est également le résultat de la transformation du tungstène sous irradiation. Une étude a montré que seul le rhénium est capable d'améliorer la mobilité des dislocations¹⁰ [Wurster, 2010]. Malheureusement, la présence de rhénium accélère significativement les fractures produites par les radiations à cause de la formation de la phase gamma [Herschitz, 1984]. De plus, le rhénium est relativement rare et cher, ce qui peut limiter son utilisation dans les futurs réacteurs à fusion.

L'ajout d'une dispersion d'oxyde d' Y_2O_3 de granulométrie nanométrique améliore la densification de la poudre car il agit comme activateur de surface et empêche la croissance des grains [Kim, 2009], [Ryu, 2003], [Veleva, 2009]. Le frittage de la poudre W- Y_2O_3 , se déroule probablement en deux étapes successives. La première étape est la consolidation du W supporté par des grains polyédriques du W. Ensuite, la formation d'un eutectique entre le W et Y_2O_3 à 1560 °C permet de diminuer la température de fusion du matériau en fonction du pourcentage d' Y_2O_3 [Kim, 2009]. La présence d' Y_2O_3 améliore la résistance à l'oxydation du tungstène et donc son comportement mécanique à haute température. Y_2O_3 n'a pas d'influence sur la DBTT [Aguirre, 2011]. Les mécanismes de déformation et de rupture du W- Y_2O_3 sont équivalents à ceux du W pur. Jusqu'à 200 °C, W- Y_2O_3 présente un comportement fragile et les fractures sont dues à la fissuration intergranulaire et au clivage des gros grains. La résistance et la ténacité augmentent avec la température jusqu'à atteindre un maximum sur la plage 400 °C-600 °C, amélioration associée à un comportement ductile induit par la déformation plastique des grains de tungstène [Aguirre, 2009].

3.4. Le système W-Cu

Les deux matériaux à la base de la fabrication des composants face au plasma sont le tungstène et l'alliage de cuivre CuCrZr. Les teneurs en chrome (0,3-0,5 %) et en zirconium (0,3-0,7 %) étant faibles, les propriétés chimiques du CuCrZr peuvent être considérées équivalentes à celles du cuivre.

La particularité du système binaire W-Cu est qu'il présente une immiscibilité des deux matériaux à l'état solide. La Figure 1-15 montre le diagramme d'équilibre du système W-Cu [Subramanian, 1991].

⁹ Fluage : phénomène physique qui provoque la déformation irréversible non-instantanée d'un matériau soumis à une contrainte constante

¹⁰ Dislocation : Défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline.

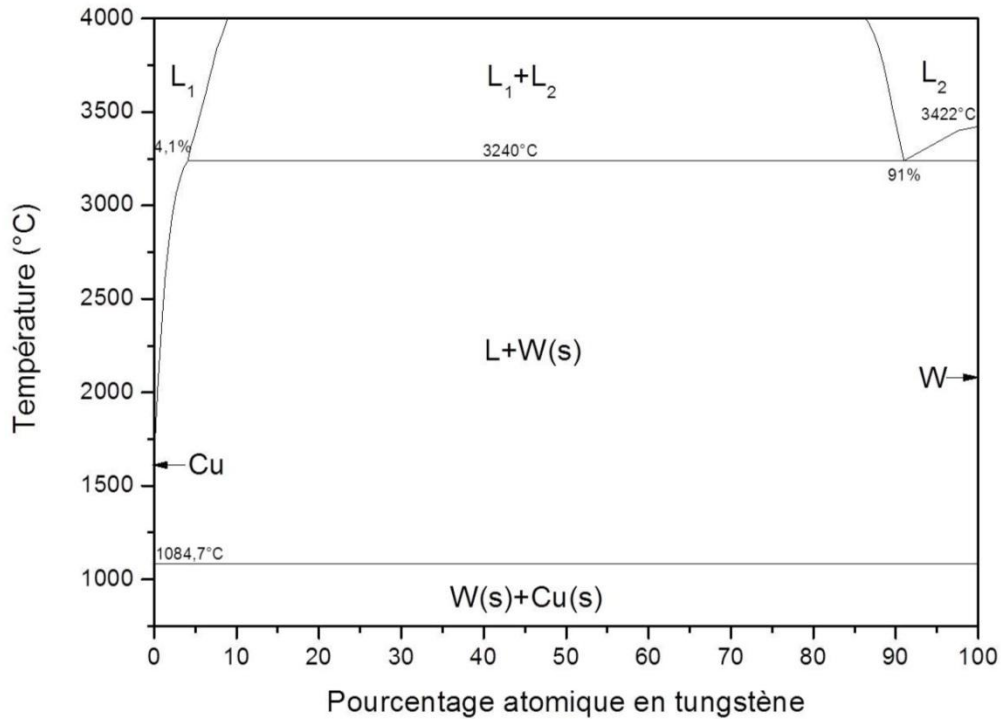


Figure 1-15 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système W-Cu [adapté de [Subramanian, 1991]]

La non-miscibilité du tungstène et du cuivre permet de déterminer les propriétés thermiques et mécaniques du matériau composite en utilisant la loi des mélanges [Johnson, 2005], [Luetke, 2004], [Sepulveda, 2000]. L'Équation 1-14 montre la loi des mélanges appliquée au calcul de la conductivité thermique.

$$\lambda_{mel} = x_w \lambda_w + x_{Cu} \lambda_{Cu} \quad \text{Equation 1-14}$$

Où λ_{mel} , λ_w , λ_{Cu} sont respectivement les conductivités thermiques du mélange, du tungstène et du cuivre. x_w et x_{Cu} sont respectivement les fractions volumiques en tungstène et en cuivre. Dans le Tableau 1-2 sont calculées les masses volumiques et les conductivités thermiques de différents matériaux composites déterminées par un modèle simple de loi des mélanges [Johnson, 2004], [Luedtke, 2004], [Sepulveda, 2000].

Matériau	W	W ₈₀ Cu ₂₀	W ₆₀ Cu ₄₀	W ₄₀ Cu ₆₀	W ₂₀ Cu ₈₀	Cu
Pourcentage en volume de Cu (%)	0	20	40	60	80	100
Pourcentage en volume de W (%)	100	80	60	40	20	0
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	19,3	17,2	15,2	13,1	11,0	8,92
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	176	218,6	264,2	309,8	355,4	401

Tableau 1-2 : Pourcentage volumique en tungstène et en cuivre, masse volumique théorique et conductivité thermique de différents matériaux composites W-Cu à 20 °C

La fabrication des composants face au plasma dont le matériau d'armure est le tungstène et le canal de refroidissement en CuCrZr, pose des difficultés d'assemblage, en raison de l'importante différence des coefficients de dilatation thermique (CTE) des deux matériaux (CTE_W = 4.10⁻⁶ K⁻¹ et CTE_{CuOFHC} = 16.10⁻⁶ K⁻¹). Pour les deux concepts (tuile plate et monobloc), le Cu-OFHC est coulé sur le tungstène, sous vide ou sous atmosphère contrôlée (neutre ou réductrice) [Barabash, 2000], [Escourbiac, 2009], [Saito, 2002]. Dans le cas des tuiles plates, le

CuCrZr est soudé par faisceau d'électrons ou assemblé par Compression Isostatique à Chaud (CIC) [Barabash, 2000]. Dans le cas des monoblocs, le CuCrZr est assemblé par Compression Radiale ou Isostatique à Chaud (CRC ou CIC) [Escourbiac, 2009].

Le procédé de fabrication des CFPs du divertor d'ITER comprend de multiples étapes de fabrication dont des usinages et des traitements thermiques. Les contraintes dans les CFPs, résultant de ce procédé de fabrication, peuvent limiter la durée de vie de ces composants. De plus, la forte dilatation thermique différentielle entre le tungstène (matériau d'armure) et le cuivre (matériau de structure) génère d'importantes déformations permanentes lors de l'opération. Ces déformations peuvent engendrer une perte d'intégrité nécessitant le remplacement du composant. L'interface entre le tungstène et le cuivre étant le point de faiblesse de ces matériaux [Li, 2008], un matériau dont les propriétés physiques évoluent de façon graduelle entre le matériau d'armure vers le matériau de structure pourrait permettre une diminution graduelle des déformations. Un tel matériau est nommé Matériau à Gradient de propriétés Fonctionnelles (MGF)

4. Mise en forme des matériaux à gradient de fonctions (MGFs)

Un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles (MGF) est un matériau dont les propriétés physiques évoluent selon une variation spatiale progressive de la composition ou de la microstructure.

Initialement, l'idée fut émise en 1984 par M. Niino et al. (National Aerospace Laboratory of Japan) [Niino, 1987] et présentée comme une tentative pour résoudre les problèmes posés par la préparation de matériaux de barrière thermique destinés aux structures spatiales et aux réacteurs de fusion. Cependant, l'aventure débute réellement autour de l'année 1985 lorsque d'autres pays (USA, Royaume-Uni) ressentent à leur tour la nécessité d'aborder l'ère spatiale en concevant chacun unilatéralement un avion ayant la possibilité de naviguer à la fois dans l'espace et transitoirement dans l'atmosphère terrestre [Wakashima, 1990].

Cela revenait à poser d'emblée le problème de la tenue des structures dans l'espace et du comportement du fuselage aux très hautes températures lors du retour dans l'atmosphère à vitesse hypersonique. Au cours de ces années, de nombreuses techniques de mise en forme ont été utilisées. Les principales techniques sont présentées dans la suite.

4.1. Méthodes de mise en forme par voie chimique

Les deux techniques principales qui sont rattachées à cette catégorie, sont :

- La coulée par centrifugation,
- La sédimentation.

4.1.1. La coulée par centrifugation

Un mélange composé d'un métal fondu et d'une poudre métallique, tous deux de densité différente, est soumis à une force centrifuge au sein d'une enceinte annulaire à laquelle une rotation rapide est appliquée. Les particules métalliques sont soumises à des forces différentes dont on peut exploiter l'action pour établir une distribution de concentration volumique radiale de la phase divisée [Biesheuvel, 2001]. Le schéma de principe de la centrifugation horizontale est présenté Figure 1-16.

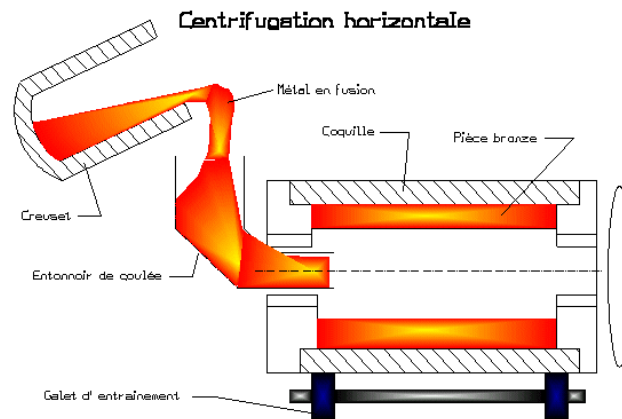
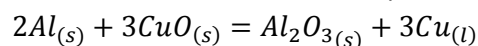


Figure 1-16 : Schéma de principe de la centrifugation horizontale [<http://www.euralliage.com/centrifugation.html>]

L'avantage de ce procédé est de permettre une production massive de Matériaux à Gradient de Fonction (MGFs). Son inconvénient principal provient de la difficulté à assurer la parfaite maîtrise ou le contrôle du mouvement des grains de poudre au sein du milieu visqueux qui constitue le bain métallique fondu [Ruys, 2001], [Watanabe, 2010].

He *et al.* ont utilisé la centrifugation pour fabriquer un matériau à gradient W-Cu [He, 2013]. Le cuivre est formé et fondu en utilisant la réaction exothermique :



La centrifugation permet de séparer les produits de réaction (alumine et cuivre) et facilite l'infiltration du cuivre dans la poudre de W. Cette technique permet d'obtenir une densité de 97 % dans la couche de cuivre pur. La couche W-Cu atteint une concentration, en W, maximum de 65 % en masse. Le défaut de cette technique est que la couche W-Cu a une densité relativement faible (86 %).

4.1.2. La sédimentation

Ce procédé de mélange et de dépôt de poudres, très ancien, a fait l'objet d'une étude minutieuse avec pour objectif principal de le mettre en œuvre en tant qu'étape préliminaire à la fabrication de MGFs par frittage [Miller, 1992], [Gillia, 2011].

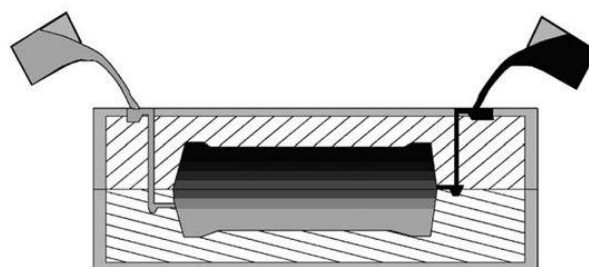


Figure 1-17 : Schéma de principe de la sédimentation [Kieback, 2003]

Selon les auteurs, la décantation – sédimentation en milieu liquide permet un contrôle soigné de l'évolution de la composition car elle donne la possibilité d'un suivi précis des variations que l'on désire successivement introduire au sein du futur MGF [Kieback, 2003]. De plus, l'addition contrôlée de secondes phases susceptibles d'améliorer le comportement du composite est possible. Le handicap dû aux ségrégations en milieux aqueux peut être supprimé par l'emploi de solvants hydrophobes du type hexane et le contrôle rigoureux de l'humidité superficielle des grains de poudre. Le gradient de composition est obtenu par une technique multicouche qui consiste à

superposer successivement plusieurs dépôts fins obtenus chacun de façon indépendante par décantation – sédimentation de mélanges de poudres à concentrations discrètement évolutives. Le schéma de principe est représenté Figure 1-17.

Diverses techniques sont mises en œuvre au cours du processus :

- L'agitation par ultra-sons pour l'homogénéisation des mélanges.
- L'addition d'eau à l'aide de micropipettes. Cette phase est très importante car elle contrôle l'interaction particule-particule, c'est-à-dire l'agglomération en amas qui évite la ségrégation et maintient la composition uniforme durant l'étape de sédimentation
- La décantation à travers deux plateaux parsemés chacun de trous régulièrement alignés. Lorsque les trous se superposent, l'écoulement des mélanges de poudres s'effectue sans turbulence et permet l'obtention de densités uniformes au sein de chaque couche. Le désalignement des trous isole la partie supérieure de la partie inférieure du double plateau [Miller, 1992].

Il paraît néanmoins difficile d'utiliser cette technique pour la mise en forme d'un matériau composé de tungstène de par la difficulté de le mettre en suspension. En effet, la densité du tungstène étant élevée, la suspension des grains de tungstène semble difficile.

4.2. Méthodes de mise en forme par voie physique

4.2.1. Dépôt par projection thermique

Le dépôt par projection thermique se décline en quatre techniques différentes : la projection par flamme, la projection par arc électrique, la projection par plasma (VPS) et la projection thermique à froid. Pour l'ensemble de ces techniques, la fabrication du MGF tient au contrôle de la distribution de la poudre dans la buse de projection thermique.

La projection par flamme consiste à la combustion d'un gaz pour porter le matériau à sa température de fusion et le projeter sur le substrat (Figure 1-18). Les avantages de cette technique sont sa simplicité et son faible coût. Par contre, la température peu élevée et une faible vitesse de projection impliquent un dépôt poreux ($\approx 90\%$) [Proner, 1999].

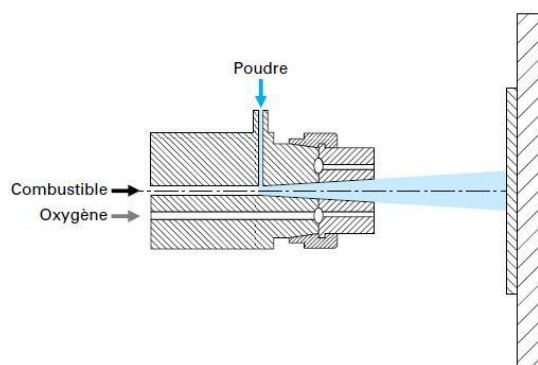


Figure 1-18 : Schéma de principe de la projection thermique par flamme [Proner 1999]

Le principe de la projection par arc électrique est de faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables, ce qui permet au matériau de fondre. Un jet d'air comprimé pulvérise le métal fondu

et le projette sur le substrat (Figure 1-19). La faible porosité, la bonne adhérence au substrat et la possibilité de production en moyennes et grandes séries sont les avantages de cette technique. Seuls les matériaux conducteurs peuvent être déposés. Le matériau déposé aura cependant une structure grossière et oxydée [Proner, 1999].

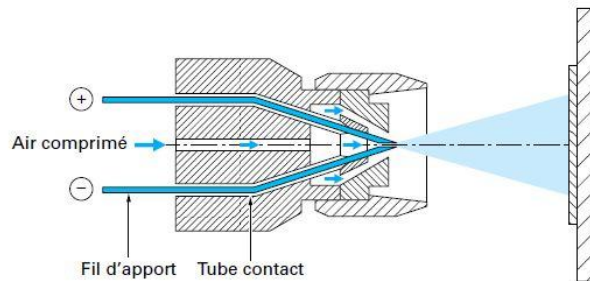


Figure 1-19 : Schéma de principe de la projection thermique par arc électrique [Proner 1999]

Les plasmas utilisés en projection thermique sont des plasmas thermiques ou intermédiaires faiblement ionisés (20 % maximum) et suffisamment denses pour que toutes les espèces déposées aient la même température (12000 K) (Figure 1-20). L'avantage de cette technique par rapport à celles précédemment citées, est de pouvoir déposer tous types de matériaux même les métaux réfractaires et les céramiques. Tant que la poudre est ajoutée et le plasma alimenté, le matériau peut être déposé. Le grand nombre de paramètres à étudier (température du plasma, nature du gaz plasmagène, la puissance et la distance du tir) rendent la technique complexe à mettre au point [Proner, 1999], [Matejcek, 2005].

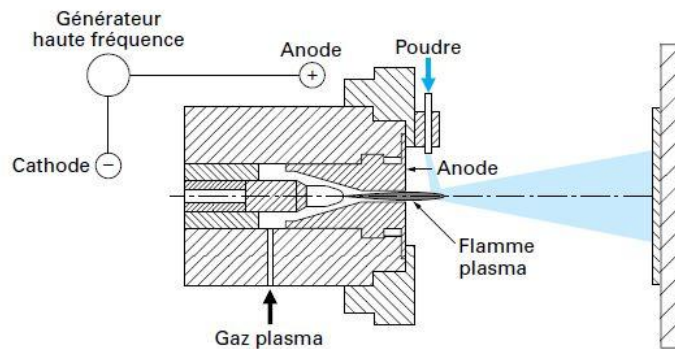


Figure 1-20 : Schéma de principe de la projection par plasma [Proner, 1999]

La technique de projection thermique à froid (Figure 1-21) consiste à accélérer le matériau sous forme de poudre à une vitesse supersonique pour obtenir une déformation suffisante à l'impact sur le substrat afin de permettre la formation du dépôt. La faible température du gaz porteur permet de garder le matériau à l'état solide et donc de conserver sa structure initiale, d'éviter l'oxydation à haute température, la recristallisation et les contraintes résiduelles. Enfin les dépôts sont denses avec très peu d'impuretés. Cette technique est néanmoins peu adaptée pour la projection de plusieurs matériaux en même temps.

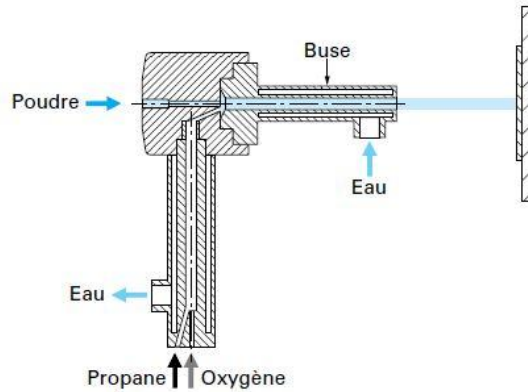


Figure 1-21 : Schéma de principe de la projection thermique à froid [Proner, 1999]

L'utilisation de la technique de projection thermique plasma pour la fabrication de MGFs W/Cu a beaucoup été étudiée ces dernières années. Le MGF W-Cu réalisé possède les mêmes propriétés mécaniques qu'un MGF fabriqué par infiltration de cuivre dans un squelette de tungstène mais a cependant une conductivité thermique plus faible [Pintsuk, 2003]. Dans ce cas, 3 types de poudres ont été utilisés : 40 %, 64 % et 75 % en volume de tungstène. La première couche, contenant le moins de W, est déposée sur le substrat de cuivre, afin de ne pas faire fondre le cuivre. Plus la quantité de tungstène augmente dans la couche déposée, plus la porosité augmente, jusqu'à 8 % pour la couche contenant 75% en volume de tungstène. De plus, la quantité de cuivre mesurée après dépôt est plus faible que celle de la poudre de départ en raison d'une surchauffe lors de la projection [Döring, 2003]. De tels matériaux ont déjà résisté à un flux de chaleur de 7 MW.m^{-2} [Shen, 2007], néanmoins des fissures apparaissent à la surface après 150 cycles à 6 MW.m^{-2} [Chong, 2007].

4.2.2. Dépôt en phase vapeur

Le dépôt par voie physique est basé sur le principe de l'ionisation d'un gaz (argon) entre la cible (cathode) et le substrat (anode). Les atomes de gaz ionisés sont dirigés par le champ électrique créé entre la cathode et l'anode vers la cible pour arracher un atome de la cible et le déposer sur le substrat (Figure 1-22) [Bessot, 1985]. De par sa fonction d'anode, le substrat ne peut être isolant. La fabrication du MGF par un dépôt en phase vapeur est contrôlée par la vitesse de bombardement des cibles à l'intérieur de l'enceinte.

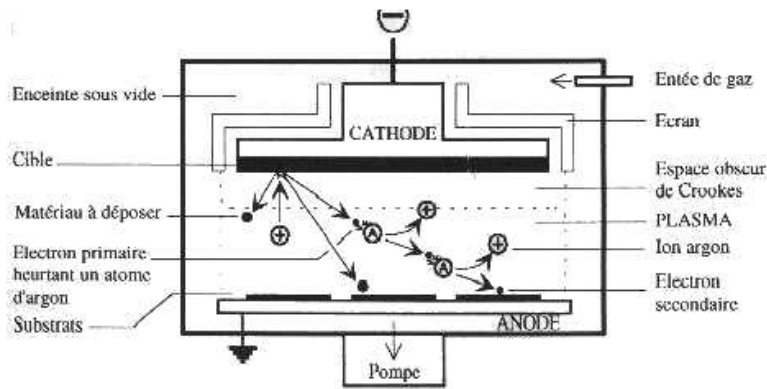


Figure 1-22 : Schéma de principe de la déposition en phase vapeur [Bessot, 1985]

Le dépôt par voie chimique (CVD) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir. Ce procédé s'effectue en six étapes présentées sur la Figure 1-23. La première étape est la diffusion en phase gazeuse vers le substrat, suivie de l'adsorption à la surface du substrat, puis de la réaction chimique et la germination des grains. Ensuite, on observe sur le substrat la diffusion des atomes déposés à la surface, puis la désorption et enfin la diffusion dans la phase gazeuse. Cette technique a malheureusement un taux de dépôt assez faible qui dépend du matériau à déposer [Belmonte, 2010]. Le contrôle des réactions de formation des composés est la clé pour former des MGFs.

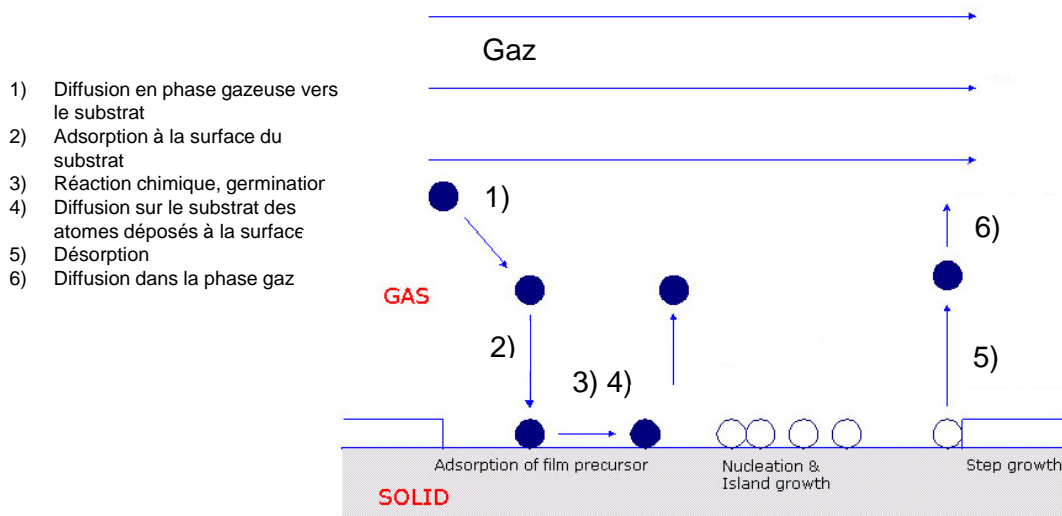


Figure 1-23 : Principe de la déposition par voie chimique [adapté de Belmonte 2010]

Un MGF W/Cu par CVD a été fabriqué. Le matériau ainsi obtenu a été soudé sur du CuCrZr équipé d'un canal de refroidissement. Le composant ainsi fabriqué a résisté à 1000 cycles à $11,7 \text{ MW.m}^{-2}$ [Lian, 2013]. Les épaisseurs de MGFs fabriqués par ces techniques de projection ou de déposition sont inférieures à 0,5 mm. Afin de mettre en forme un MGF d'une épaisseur de plusieurs millimètres, la métallurgie des poudres semble plus appropriée. En effet, l'épaisseur de la couche de compliance dans les composants face au plasma d'ITER est de 1 mm.

4.2.3. La métallurgie des poudres

Cette technique implique uniquement des poudres. La procédure comporte les étapes suivantes :

- Sélection et combinaison des métaux et céramiques entrant dans la composition du MGF.
- Mise au point de la distribution de composition optimale.
- Mélangeage des poudres selon un processus continu respectant le profil de composition optimal.
- Compactage et pressage isostatique à température ordinaire (CIF)
- Traitement final par frittage naturel ou frittage activé.

On appelle frittage le processus de liaison qui s'établit entre particules voisines lorsqu'une poudre ou un mélange de poudres compact est chauffé à haute température. L'opération est poursuivie pendant le temps requis pour transformer la totalité du compact (cru) initial en un matériau massif à densité la plus proche possible de la densité théorique. Le processus de frittage est celui qui assure la cohésion des matériaux élaborés par métallurgie des poudres [Bernache-Assolant, 2005]. Lors du frittage, on distingue trois étapes successives dans l'évolution de la microstructure et de la densité relative (Figure 1-24) :

- 1) Les particules se soudent entre elles par la formation de "ponts". Ces particules ne subissent pas de changement morphologique important. La densité de l'échantillon n'augmente qu'entre 5 à 10% lors de cette phase.
- 2) Lors de cette étape, le squelette solide ainsi constitué est traversé de pores tubulaires qui communiquent avec l'extérieur (porosité ouverte). Ces pores s'élimineront par une diminution du diamètre des pores. En fin de densification, les pores seront constitués de sphères emprisonnées à l'intérieur du matériau (porosité fermée).
- 3) La porosité ne représente plus que 5 à 10% en volume. La croissance des grains devient majoritaire à ce stade du frittage. La taille des grains étant un paramètre influant sur les propriétés du matériau, il est essentiel que le matériau garde une taille des grains la plus proche de la taille initiale. Pour cela l'étape de densification (étape 2) doit être privilégié [Bernache-Assolant, 2005].

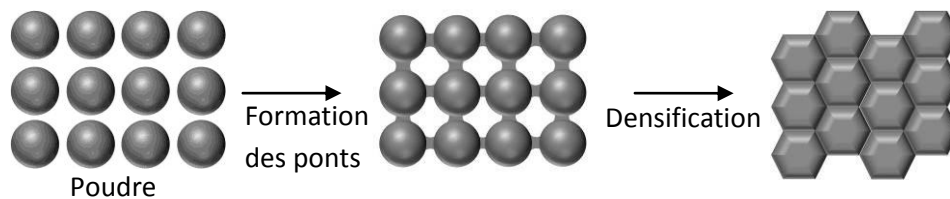


Figure 1-24 : Phénomènes lors du frittage d'une poudre

L'opération de frittage nécessite habituellement le contrôle des paramètres suivants :

- Forme des particules équiaxes, absence d'agglomérats. Une forte agglomération de la poudre génère de larges pores lors de l'étape de compactation à froid, ce qui empêche l'obtention de crus de densité élevée.
- Nature et teneur en défauts soigneusement contrôlées.
- Distribution granulométrique contrôlée.
- Atmosphère de frittage adaptée à la nature des matériaux.

Dans le cas des MGFs, les crus compactés sont composés de couches de poudres dont la composition chimique varie d'une couche à l'autre dans l'épaisseur, de sorte que les comportements au frittage de chaque tranche de concentration homogène ou quasi-homogène sont différents les

uns des autres. Une étude au préalable de chaque matériau doit être entreprise. L'un des "comportements au frittage" est particulièrement critique : il s'agit du retrait au frittage (évacuation progressive des pores) qui varie en fonction des fractions volumiques respectives des poudres entrant dans la composition du mélange. L'inhomogénéité de ces retraits provient en partie des vitesses de frittage différentes affectant chaque matériau [Orrù, 2009].

Différentes techniques de frittage existent. Il est possible de distinguer deux grandes familles de techniques. La première est caractérisée par l'absence de pression mécanique, ce sont les techniques de frittage naturels. La seconde technique est quant à elle caractérisée par l'application d'une pression mécanique, uniaxiale ou isostatique, pendant le cycle de frittage (chauffage, palier et refroidissement). Ce sont les techniques de frittage sous charge. De nombreuses publications ont montré l'avantage de l'application d'une pression lors du frittage afin d'obtenir un taux de densification supérieur à 99%, tout en limitant la croissance des grains [Bernache-Assolant, 2005], [Chaim, 2005] [Chaim, 2011] [Orrù, 2009] [Munir, 2006]. En effet, avec ce type de technique, la température de frittage est limitée.

Les techniques de frittage sous charge peuvent également être divisées en deux catégories qui se différencient par la méthode de chauffage de l'échantillon :

- Les techniques de frittage dites conventionnelles, comme la compaction isostatique à chaud (HIP) ou le pressage uniaxial à chaud (HP), sont caractérisées par un chauffage externe (rayonnement/conduction/convection) du système moule/échantillon.
- Les techniques de frittage dites non-conventionnelles, comme le frittage flash (SPS), ou le frittage micro-onde, sont caractérisées par un chauffage du système moule/échantillon par effet Joule dû au passage de courant.

L'inconvénient majeur des techniques conventionnelles est la nécessité d'une grande quantité de chaleur pour chauffer l'échantillon. Une partie importante de cette chaleur est effectivement nécessaire pour chauffer l'enceinte du four. Dans le frittage SPS, il n'y a pas de dissipation de chaleur pour chauffer l'enceinte du four si bien qu'à énergie équivalente les échantillons obtenus par frittage flash présentent une densité plus importante que celle obtenue avec un frittage conventionnel et également une microstructure fine. L'application d'un courant dans le système moule/échantillon lors d'un frittage semble donc être un atout pour conserver la taille initiale des grains au sein des matériaux [Munir, 2006].

De nombreuses études ont été menées pour élaborer un matériau à gradient de fonction W/Cu. Une des techniques les plus étudiées a été l'infiltration de cuivre dans un squelette de tungstène [Kim, 2001], [Ilic, 2007], [Raharijaona, 2009], [You, 2013]. La difficulté de cette technique provient de la difficulté à contrôler l'évolution de la porosité du squelette de tungstène. Cette technique a été utilisée pour effectuer un empilement de couches de différentes concentrations et non pour réaliser un gradient continu [Nawka, 2010]. L'existence d'une teneur limite dans la partie riche en cuivre a été montrée [Raharijaona, 2009]. Pour augmenter la teneur limite, un mélange contenant plus de cuivre ou un agent porogène pourrait être utilisé. Pour la partie où le tungstène est en forte concentration, l'obtention d'un gradient de composition paraît inenvisageable par cofrittage d'un comprimé multicouche car le cuivre liquide migrerait, après sa fusion, vers le tungstène pur. La solution serait de ne pas dépasser la température de fusion du cuivre en utilisant une technique de frittage activée comme le Spark Plasma Sintering [Raharijaona, 2009].

Un certain nombre de publications ont déjà mis en perspective le potentiel des techniques de frittage non-conventionnelles, particulièrement la technique du frittage flash (SPS), pour une consolidation maximale de céramiques, de métaux nanométriques [Minier, 2008], [Saravanan, 2013], [Minier, 2013] ainsi que pour l'élaboration de MGFs [Hong, 2008], [Orrù, 2009], [Gillia, 2011], [Tokita, 1999], [Gasik, 1998], [Moon, 2001].

5. Spark Plasma Sintering (SPS)

5.1. Présentation de la technique SPS

L'activation des procédés de frittage par le passage d'un courant électrique date des années 1930-1940 [Taylor 1933], [Cremer, 1944]. Les premiers travaux sur l'utilisation d'un courant pulsé susceptible de générer des décharges électriques ont été brevetés en 1966 par Inoue. Cette technique est connue sous le nom de Spark Sintering [Inoue, 1966], [Inoue, 1967]. Le nom de Spark Sintering vient du fait qu'Inoue espérait pouvoir créer un plasma par une décharge électrique. Entre les premières machines et les machines SPS d'aujourd'hui, diverses générations se sont succédées. La quatrième et dernière génération de machines SPS a été mise au point dans les années 2000 par la société japonaise Sumitomo Corporation [Minier, 2008].

5.2. Principe du frittage SPS

Le principe du frittage SPS est basé sur le passage d'un courant électrique pulsé de forte intensité à travers le système matrice/échantillon comme le montre la Figure 1-25. Néanmoins, en 2000, il a été montré par Groza que le seul passage du courant électrique n'était pas suffisant pour une densification complète des échantillons. Dans le cas d'un frittage SPS, une pression uniaxiale est ajoutée pour obtenir une densification maximale [Groza, 2000].

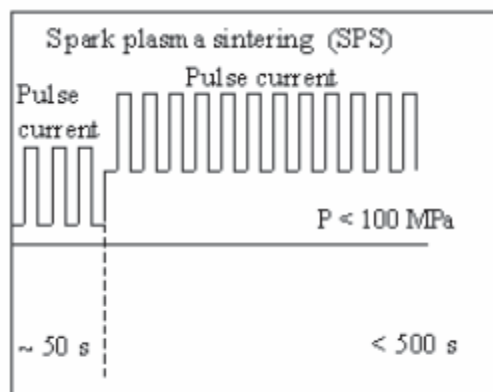


Figure 1-25 : Nature du courant délivré lors d'un frittage SPS [Groza, 2003]

La pression uniaxiale et la puissance électrique délivrées sont transmises à l'échantillon, placé dans la matrice, via deux pistons cylindriques placés de part et d'autre de l'échantillon. Dans la grande majorité des cas, la matrice et les pistons sont en graphite mais ils peuvent également être en acier ou en carbure (de type WC-Co). La conductivité du graphite permet le frittage de tous les matériaux, indépendamment de leur nature électrique. L'usage de graphite permet d'atteindre des températures de frittage de l'ordre de 2000 °C et des pressions uniaxiales maximum de 150 MPa. En revanche, l'usage de matrices et de pistons en acier ou en carbure limite leur utilisation à une température de 500 à 700 °C. Lorsque l'échantillon est conducteur, le chauffage de celui-ci s'effectue par effet Joule. Au contraire, la mise en température d'un échantillon isolant est assurée par conduction provenant de la matrice chauffée. Un schéma de principe est présenté Figure 1-26.

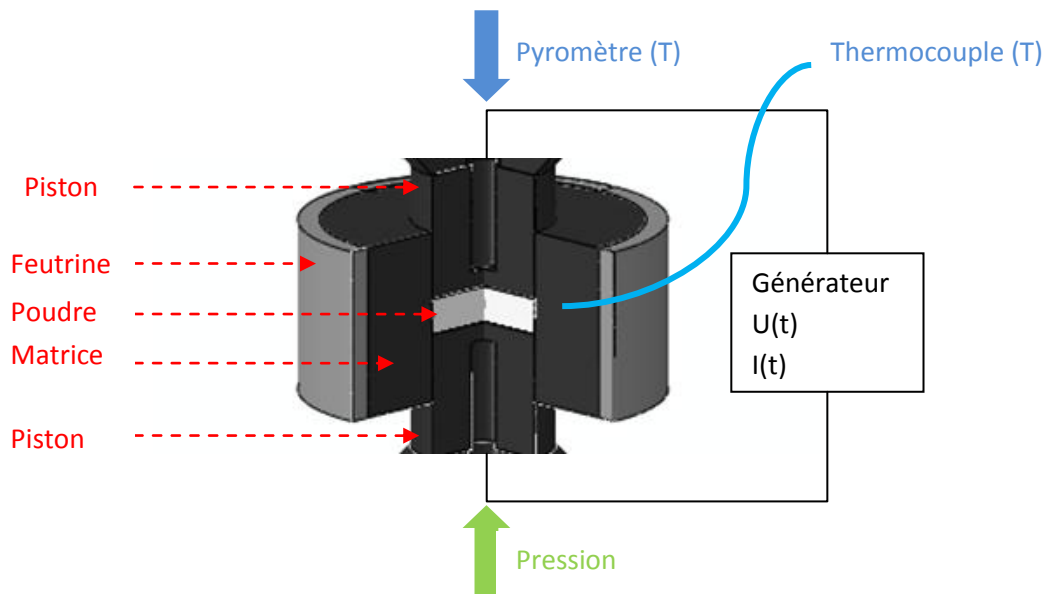


Figure 1-26 : Principe du Spark Plasma Sintering (SPS)

Lors du frittage, la température peut être contrôlée soit par un pyromètre qui mesure la température du fond du piston supérieur soit par un thermocouple placé dans un trou dans la matrice. Lorsque la température de frittage est inférieure à 1200 °C, le thermocouple peut être utilisé. Si la température dépasse les 1200 °C, il convient d'utiliser des pyromètres IR, qui, dans la plupart des équipements convient pour des températures comprises entre 450 °C et 2000 °C. Dans ce cas, le pyromètre ne peut pas mesurer une température inférieure à 450 °C. Lors du frittage, le retrait via le suivi du déplacement est étudié.

La régulation de la température et celle de la pression s'effectue par deux contrôleurs PID (Proportionnelle, Intégrale, Dérivée). Ces deux contrôleurs permettent d'ajuster automatiquement le courant délivré et les paramètres de contrôle des circuits hydrauliques à partir des températures et des pressions de consigne.

La majorité des expériences s'effectue sous un vide secondaire dynamique pour limiter l'oxydation des différents éléments en graphite du système. Néanmoins, il est possible de réaliser certains frittages sous une atmosphère neutre (argon, azote), réductrice (mélange hydrogéné) voire légèrement oxydante.

5.3. Mécanismes mis en jeu lors du frittage SPS

Ces dernières années, plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer le frittage par SPS. Néanmoins, les mécanismes impliqués n'ont pas encore été totalement élucidés. Le mécanisme proposé par Tokita, décrit Figure 1-27, ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique internationale [Orrù, 2009].

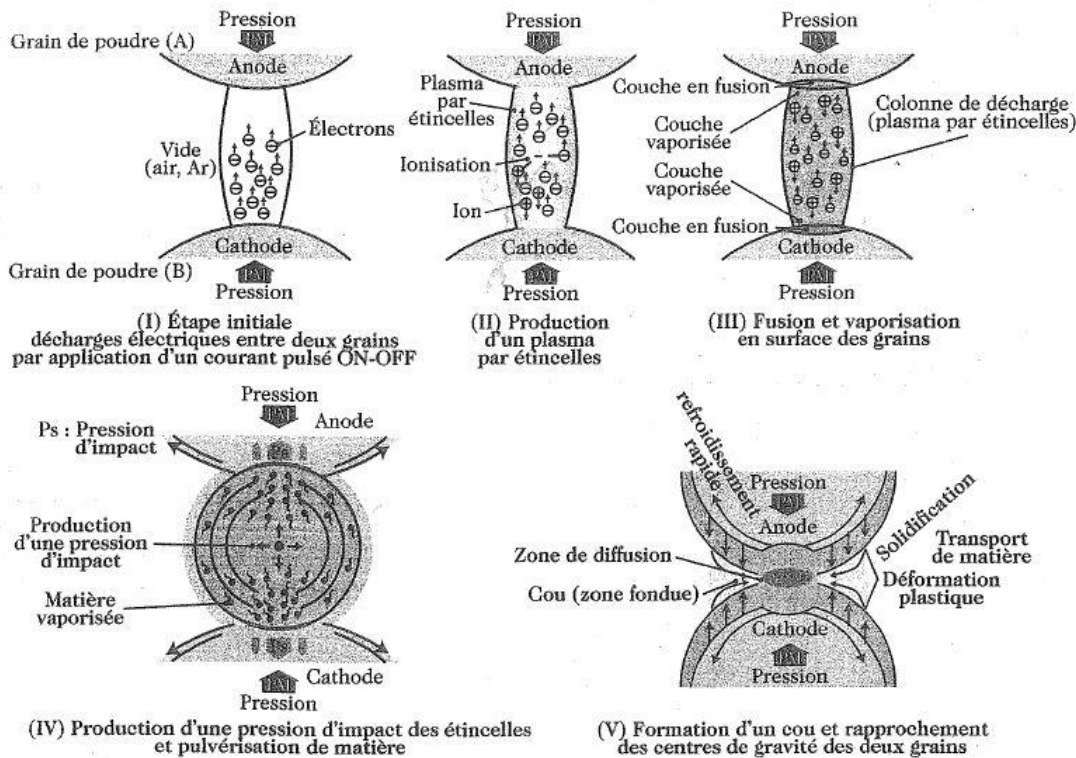


Figure 1-27 : Mécanisme, proposé par Tokita, mis en jeu au cours d'un frittage SPS [Lahmani, 2006]

Dans l'hypothèse de Tokita, la formation d'un plasma entre les particules expliquerait l'élimination de toute substance contaminante (oxyde). Omiri a montré que la pression mécanique est nécessaire pour qu'un plasma puisse être généré en assurant un meilleur contact entre les particules et donc le passage du courant [Omori 2000]. En 2006, Munir a complété cette hypothèse en expliquant que dans l'éventualité de la formation d'un plasma, celui-ci n'est envisageable qu'au début du frittage. Lorsque les contacts entre les particules augmentent, lors de la densification, la probabilité de formation d'un plasma diminue [Munir, 2006]. Néanmoins, il faut prendre en compte la nature de la poudre et la nature de l'outillage. Yanagisawa a montré que lors du frittage d'une poudre de cuivre, des étincelles pourraient se former au début du frittage entre les particules mais ces étincelles ne sont pas présentes en tous les points de contact [Yanagisawa, 2003]. Les observations réalisées lors du frittage de l'aluminium n'ont pas pu prouver la présence de décharges générées entre les particules lorsque le moule est en graphite. Par contre, dans le cas du frittage de cette même poudre dans un moule isolant en nitrure de bore, des décharges électriques ont pu être observées [Ozaki, 2000].

5.4. Avantages et inconvénients du frittage SPS

Le frittage SPS permet de produire des massifs plus denses et/ou avec une taille de grains plus fine, il en résulte des matériaux ayant de meilleures propriétés que les matériaux préparés par frittage conventionnel. Le principal avantage du frittage SPS est la possibilité d'appliquer de fortes rampes de montée en température (jusqu'à $1000\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) grâce au chauffage par effet Joule de l'échantillon. Les temps de frittage sont par conséquent plus courts que pour un frittage conventionnel [Groza, 2000]. Cependant, de fortes rampes de températures peuvent entraîner des hétérogénéités radiales et axiales de température dans l'échantillon, et donc des hétérogénéités de microstructures entre la périphérie et le cœur de l'échantillon.

La particularité des particules métalliques est la présence d'un film d'oxyde à la surface qui limite la densification. Dans le cas d'un frittage conventionnel, les poudres doivent ainsi être consolidées à plus haute température et pendant plus longtemps. Le maintien à haute température de la poudre entraîne le grossissement des grains et la ségrégation d'oxydes aux joints de grains [Bonifacio, 2013]. Au cours d'un frittage SPS, la consolidation est réalisée à plus basse température permettant ainsi de conserver la taille initiale des grains [Matsugi, 2003]. Il a été montré que dans le cas des matériaux difficiles à consolider par frittage conventionnel comme le carbure de tungstène ou le nitrure d'aluminium, le frittage SPS permet de les densifier sans ajout d'éléments comme le cobalt ou le nickel. En évitant le dopage de ces poudres, l'échantillon conserve ses propriétés intrinsèques [Groza, 2003], [Omori 2000]. Dans le cas particulier du carbure de tungstène, il a été montré que la température de frittage est plus faible par SPS que par HIP, environ 150 °C de différence, [Angere, 2005]. Il faut néanmoins modérer l'observation selon laquelle la technologie SPS permet d'abaisser la température de frittage par rapport à la technologie HIP ($T_{\text{frittage}} \approx 2400\text{ °C}$) car dans les deux cas la température est mesurée dans la matrice et non au sein de l'échantillon.

6. Conclusion du chapitre

Les concepts de base et le contexte des composants face au plasma ont été abordés. De nombreux obstacles technologiques subsistent encore. La fabrication des composants face au plasma avec une qualité reproductible est un point majeur parmi d'autres.

Ce premier chapitre a montré une voie d'amélioration de la technologie des composants face au plasma par le remplacement de la couche intermédiaire entre le matériau d'armure et le matériau de structure par un matériau à gradient de fonction W/Cu. La particularité de ce travail est l'utilisation d'une technique innovante de consolidation des poudres appelée frittage flash ou Spark Plasma Sintering.

Chapitre 2

Frittage SPS du tungstène

L'objectif principal de cette étude est de réaliser un cofrittage en phase solide entre le tungstène et le cuivre. Le cofrittage en phase solide permet un meilleur contrôle de la composition et de la microstructure du Matériau à gradient de fonction (MGF). Toutefois, comme la température de frittage du tungstène [El-Atwani, 2011] (2000 °C) est supérieure à la température de fusion du cuivre (1083 °C), l'objectif des travaux de ce chapitre est donc d'abaisser la température de frittage du tungstène au voisinage des 1000 °C. Ainsi, il a été décidé de modifier, d'une part, les caractéristiques de la poudre et, d'autre part, les paramètres SPS.

Dans notre étude, les contraintes liées à l'opération dans ITER imposent de respecter le cahier des charges suivant : une pureté de la poudre de tungstène supérieure à 99,5 %, une densité relative de l'échantillon supérieure à 98,5 % et une taille des grains inférieure à 3 µm. La pureté de la poudre de tungstène est déterminée en mesurant, par différentes techniques, la quantité des impuretés présentes. La taille des grains de la poudre est également mesurée. Afin de piloter les paramètres SPS en vue d'atteindre une densité maximale et une taille des grains minimale, la carte de frittage de la poudre de tungstène fournie par la société PTA (W-PTA) est établie. La carte de frittage exprime la taille des grains en fonction de la densité à partir de conditions de frittage SPS. Les paramètres de frittage étudiés sont la température, le temps de palier, la vitesse de chauffage, la pression et l'atmosphère de frittage.

Forts de ces résultats, il a été décidé d'évaluer différentes solutions permettant de réduire la température de frittage du tungstène. Pour cela, le frittage d'une poudre de tungstène ayant une taille de grains submicronique a été étudié. Cette poudre de tungstène a été fournie par Eurotungstène. L'autre modification de la microstructure envisagée est de réaliser un broyage à haute énergie. La microstructure de la poudre W-PTA est étudiée en fonction du temps de broyage. Les conditions de frittage peuvent être également modifiées par l'ajout d'un dopant. Toutefois, l'environnement neutronique d'une machine de fusion nucléaire limite le choix des dopants. Les dopants les plus utilisés en métallurgie des poudres comme le fer, le nickel ou le cobalt ne peuvent être sélectionnés. Le choix s'est porté sur l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3). La microstructure du mélange d' Y_2O_3 dans une matrice de tungstène est étudiée en fonction de la concentration d' Y_2O_3 . Enfin, l'effet de la dispersion d'une poudre d' Y_2O_3 dans la poudre de tungstène sur la température de frittage et sur la microstructure du produit final, est étudié.

Des essais de résistance en fatigue permettant de qualifier le matériau d'armure du divertor sont menés. Les matériaux sont testés sous un faisceau d'électrons permettant la simulation d'un ELM ou d'une disruption en fonction des paramètres. Ces tests de résistance en fatigue thermique permettent la qualification du W-PTA et/ou W+ Y_2O_3 .

1. Caractérisations de la poudre de W

Les caractéristiques microstructurales de la poudre tungstène PTA (données fournisseur), notée W-PTA dans la suite de l'étude, sont rassemblées dans le Tableau 2-1. La comparaison entre les données du Tableau 2-1 et les spécifications d'ITER sur le tungstène permet de qualifier cette poudre de tungstène comme matériau d'armure d'ITER. Néanmoins, ces données doivent être vérifiées afin de certifier cette qualification. Pour cela, des analyses chimiques élémentaires de la poudre sont nécessaires pour valider la composition chimique. Les impuretés comme le fer, l'oxygène et autres composés sont susceptibles de se combiner avec le tungstène formant ainsi des phases secondaires. La présence de ces phases secondaires est donc vérifiée. Enfin, la distribution granulométrique de la poudre W-PTA est mesurée.

Tungstène PTA		
Pureté	≥ 99,8%	
Diamètre Fisher (µm)	4,35	
Surface spécifique (BET)	3,1 g.cm ⁻³	
Distribution granulométrique	d ₁₀ (µm)	5,5
	d ₅₀ (µm)	14,1
	d ₉₀ (µm)	31,5
	Mode	14,6

Tableau 2-1 : Caractéristiques fournisseur de la poudre de tungstène commercialisée par la société PTA

La composition chimique de la poudre W-PTA a été mesurée par spectrométrie ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) et par combustion sous gaz neutre pour les éléments H, O et N et par combustion sous oxygène pour le carbone et le soufre. Le Tableau 2-2 répertorie les quantités mesurées et les quantités annoncées par le certificat de caractérisation de chacun des éléments présents dans la poudre W-PTA, incluant le dosage de l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre non réalisé par le fournisseur. La poudre W-PTA contient 305 ppm d'oxygène. En revanche, les quantités des autres éléments sont conformes aux quantités annoncées par le certificat de caractérisation, excepté pour l'aluminium, le cobalt, le fer, et le calcium. En effet, la teneur en aluminium est légèrement supérieure alors que celles des autres éléments comme le cobalt, le fer et le calcium sont inférieures à la teneur annoncée. Même si les teneurs sont différentes, les quantités mesurées restent très faibles. La poudre W-PTA contient 400 ppm d'éléments supplémentaires ce qui est équivalent à une pureté de 99,96 %. La pureté de la poudre W-PTA est donc conforme aux spécifications d'ITER.

Technique d'analyse	Éléments	Quantités certificat de caractérisation (ppm)	Quantités mesurées (ppm)
Combustion	H	-	11 ± 1
	O	-	305 ± 31
	N	-	< 20
	S	-	< 20
	C	6	< 20
ICP-AES	Al	< <u>2</u>	3,2
	Co	<u>5</u>	0,10
	Cr	< 5	4,0
	Cu	< 2	0,17
	Fe	<u>11</u>	5,2
	K	5	< 0,05
	Mo	< 10	1,5
	Na	3	1,6
	P	2,1	2,5
	S	< 5	0,45
	Si	< 10	3,1
	Ti	0,05	0,09
	Ca	<u>5</u>	1,2

Tableau 2-2 : Composition chimique de la poudre de tungstène PTA. Les valeurs mesurées différentes apparaissent soulignées dans le tableau

Même si la quantité d'impuretés est faible, la présence de phases secondaires doit être vérifiée. L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) permet notamment d'identifier les phases cristallographiques présentes. La Figure 2-1 montre le diffractogramme de la poudre W-PTA. Seuls les pics caractéristiques du tungstène pur (JCPDS 004-0806) sont observés. Aucune phase secondaire dans la limite de détection des analyses par DRX (< 1 %) n'est observée.

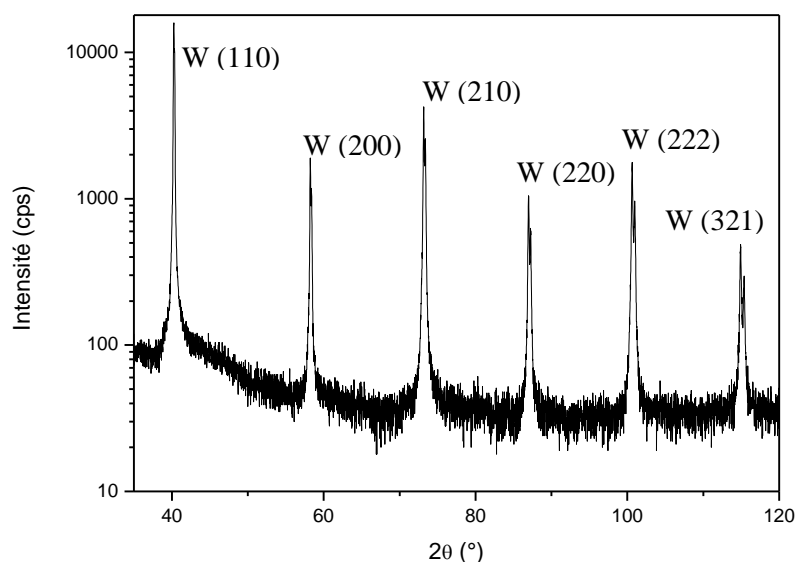


Figure 2-1 : Diffractogramme RX de la poudre de tungstène PTA

Une analyse par granulométrie laser en phase aqueuse permet de déterminer la taille des particules d'une poudre en suspension dans l'eau. La Figure 2-2 montre la taille des particules mesurée par cette technique. Le pic principal est centré sur la valeur de 10 µm. Néanmoins des pics secondaires

sont visibles autour de $0,9\ \mu\text{m}$, $1,9\ \mu\text{m}$, et $110\ \mu\text{m}$. La présence de pics secondaires indique une distribution de grains hétérogènes. Cette distribution hétérogène est confirmée par l'observation de la poudre W-PTA par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

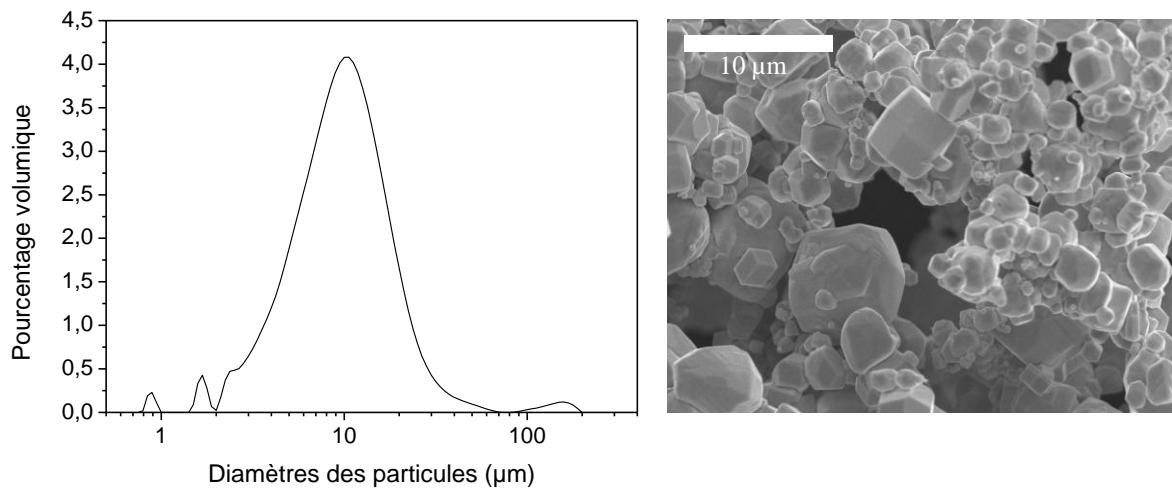


Figure 2-2 : Analyse granulométrique et micrographie MEB de la poudre de W-PTA

Afin de pallier à cette hétérogénéité pour obtenir un frittage reproductible, les poudres sont extraites du pot qui a été préalablement renversé 3 fois puis secoué afin d'obtenir des poudres dont la distribution granulométrique est identique d'essais à essais. De plus, la densité du cru, avant le frittage, étant importante pour la répétabilité des essais, la compressibilité de la poudre a été étudiée. La densité du cru, avant frittage sera de 50 % pour l'ensemble des échantillons. Après avoir caractérisé la poudre W-PTA, les paramètres SPS permettant de fritter cette poudre sont décrits dans la partie suivante. La relation entre densité et taille de grains est présentée sous la forme d'une carte de frittage en fonction des différents paramètres étudiés.

2. Protocole expérimental de frittage

2.1. SPS HPD 125, FCT System GmbH

Les frittages ont été menés sur une machine SPS HPD 125 commercialisée par la société FCT System GmbH (Figure 2-3).



Figure 2-3 : Machine SPS FCT HPD 125 installée au laboratoire ICB

Suivant la taille et la nature de l'échantillon, il est possible d'atteindre une température proche de 2200 °C grâce à une puissance de chauffage maximum délivrée de 180 kW. Le courant (< 24 kA) peut être délivré en séquence ou en continu. De par ces forts courants, il est possible d'atteindre des vitesses de chauffe de l'ordre de 1000 °C/min. La séquence de courant délivrée lors des essais de frittage est composée de plusieurs grandeurs : Temps ON, Temps OFF, Répétition, Temps entre séquence. Dans tous les essais de frittage de ce travail, la même séquence est délivrée : 20-20-1-0 (Figure 2-4) c'est à dire que la durée de l'impulsion est de 20 ms, elle est suivie d'une pause de 20 ms. Cette séquence est ensuite répétée une fois sans pause entre chaque séquence. Une force uniaxiale maximale de 1250 kN peut être appliquée sur des échantillons de diamètre maximum de 150 mm. Les échantillons ont été frittés sous vide (5×10^{-2} mbar).

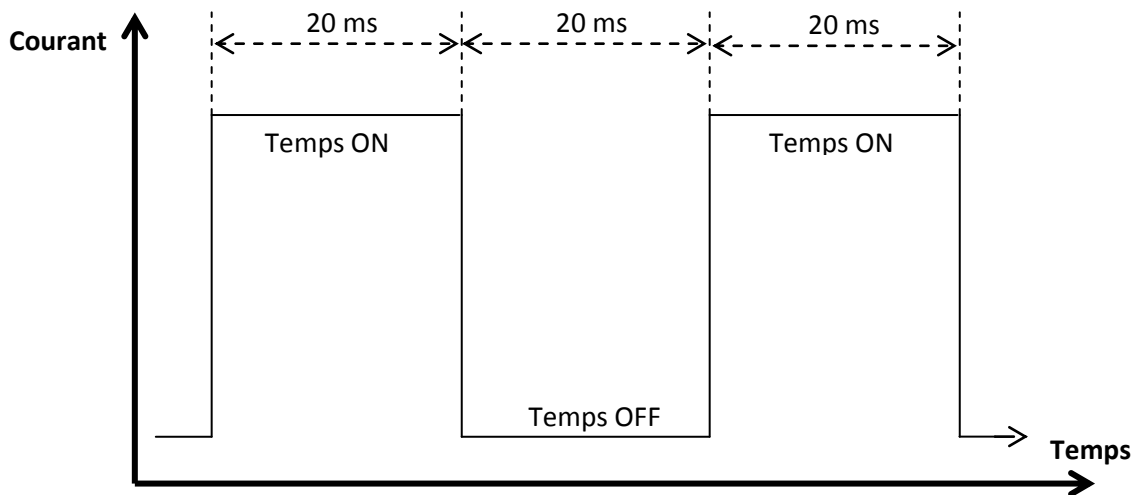


Figure 2-4 : Représentation schématique des pulses de courant utilisés lors des essais de frittage

2.2. Protocole de préparation du système

Une feuille de papyex de 0,37 mm d'épaisseur est placée dans une matrice en graphite de diamètre intérieur 30,7 mm, de diamètre extérieur 90 mm et de hauteur 50 mm. Les pistons également en graphite ont une hauteur et un diamètre de 30 mm. Les pistons sont percés sur 23 mm afin de permettre le passage du pyromètre. Le diamètre du perçage des pistons est de 10 mm. Enfin, une feuille de 30 mm de diamètre de papyex est placée entre les pistons et la poudre (Figure 2-5).

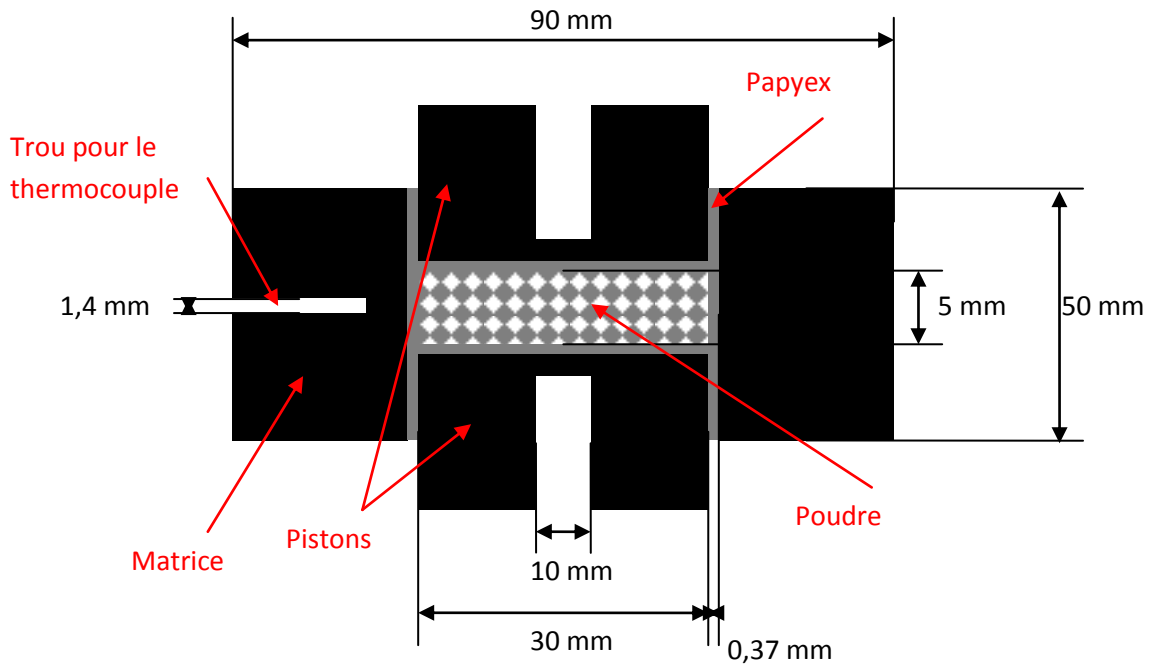


Figure 2-5 : Représentation schématique de la poudre entre les pistons dans la matrice

Pour obtenir un échantillon d'épaisseur 5 mm et de diamètre 30 mm, 68,2 g de tungstène sont nécessaires. Une pression de 25 bars est appliquée avant l'introduction du système [matrice, pistons, poudre] dans le SPS en utilisant une presse à main afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des essais.

2.3. Cycle de frittage caractéristique

Les paramètres de frittage SPS qui peuvent être optimisés dans le cadre de notre étude sont : la température, le temps de palier, la vitesse de montée au palier, la pression appliquée et l'atmosphère comme l'indique la Figure 2-6. Dans la suite de l'étude, le cycle appliqué sera noté de la façon suivante : {température, temps de palier, vitesse de montée au palier, pression appliquée, atmosphère}. Le paramètre "étudié" pour l'établissement de cette carte de frittage sera noté "X". Par exemple, si la température de frittage est étudiée et que les autres paramètres sont maintenus constants c'est-à-dire une vitesse de chauffage à 100 °C.min^{-1} , un temps de palier de 10 min sous une pression de 100 MPa sous vide alors les conditions de frittage utilisées seront notées de la manière suivante : {X, 10 min, 100 °C.min^{-1} , 100 MPa, vide}. L'échantillon fritté à partir de la poudre W-PTA est noté W-PTA_f dans la suite de l'étude.

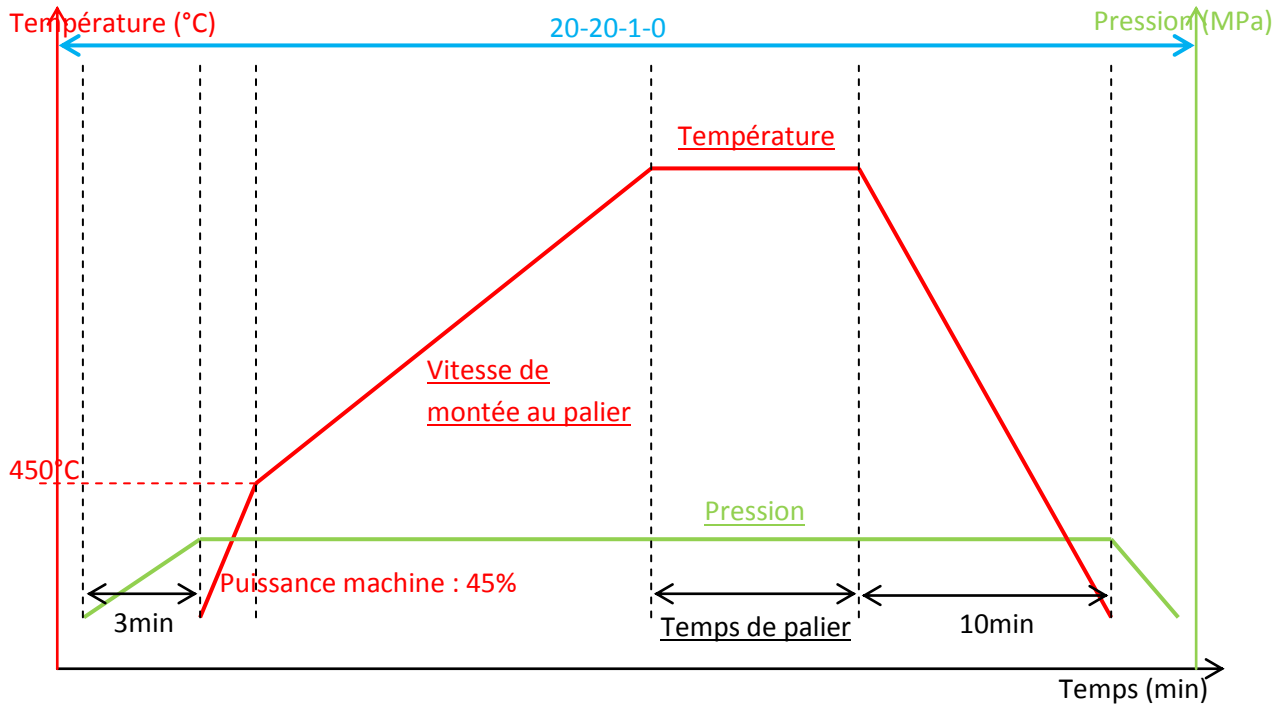


Figure 2-6 : Cycle de frittage SPS et paramètres étudiés {température, temps de palier, vitesse de montée au palier, pression, atmosphère}

De manière générale, lors du frittage d'une poudre, le volume de la poudre diminue lorsque la température de frittage augmente. Lors d'un frittage par SPS, la pression appliquée sur la poudre limite la diminution du diamètre de l'échantillon. La diminution du volume est équivalente à la diminution de l'épaisseur. La diminution de l'épaisseur est mesurée au cours du temps lors du frittage. Elle est appelée "déplacement". Le déplacement est alors tracé en fonction de la température mesurée par le pyromètre comme le montre la Figure 2-7. Cette figure montre le déplacement en fonction de la température de l'échantillon fritté suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}. Les trois phases de frittage c'est à dire le chauffage, le palier en température et le refroidissement sont également représentées sur cette courbe. La partie supérieure de cette courbe correspond au chauffage. Entre 700 et 1100 °C, l'augmentation du déplacement correspond à la dilatation thermique du système matrice/piston. A partir de 1100 °C, la densification de la poudre W-PTA commence. Entre 1300 et 1400 °C, le déplacement n'évolue plus. Cette zone de température, notée Δt , qui correspond à un palier de retard au frittage sera étudié dans la suite de l'étude. Enfin, la densification reprend à 1400 °C. A partir de 1900 °C, le déplacement diminue lors du palier de 10 min à 1900 °C. Après le palier à 1900 °C, l'évolution du déplacement lors du refroidissement est également suivie.

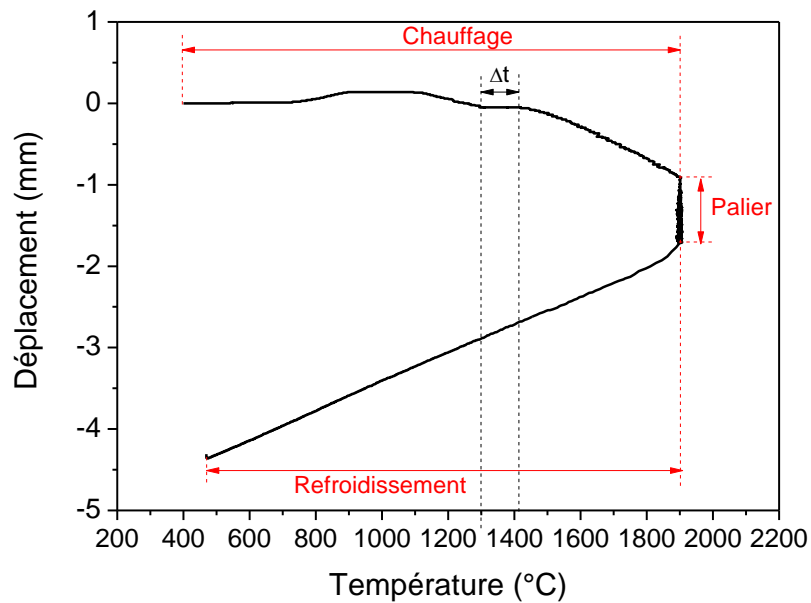


Figure 2-7 : Courbe de déplacement caractéristique du frittage de la poudre W-PTA suivant les conditions : {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

2.4. Méthodes de caractérisations des échantillons frittés

Les échantillons une fois frittés sont généralement recouverts d'une feuille de papyex qui est éliminée simplement par polissage mécanique ou sablage avant caractérisation.

Les densités ont été déterminées par la méthode d'Archimède après imprégnation des échantillons dans l'eau distillée.

La taille des grains des échantillons frittés est obtenue suivant la norme ISO 643-2003. La taille des grains est mesurée à partir de plusieurs micrographies MEB ayant au minimum 300 grains. La moyenne est alors estimée à partir de 600 grains. Les tailles de grains présentées dans ce travail correspondent directement aux tailles mesurées par cette méthode de comptage.

A partir des mesures de densité et de taille des grains de chaque condition de frittage, la carte de frittage du tungstène PTA peut être établie. Cette carte permet de définir les paramètres de frittage SPS à appliquer pour atteindre une densité maximale tout en limitant le grossissement des grains.

3. Choix des conditions de frittage SPS

3.1. Choix de la température de frittage

Le choix de la température de frittage a été réalisé via des essais à 6 températures différentes : 1100 °C, 1300 °C, 1500 °C, 1700 °C, 1900 °C et 2000 °C. Les autres paramètres de frittage sont fixés suivant le cycle : {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}. La Figure 2-8 montre les courbes de déplacement des échantillons frittés suivant ces conditions. Le même état de compression est observé pour l'ensemble des essais. De plus, la forme de la courbe de déplacement lors du chauffage est équivalente quelle que soit la température de frittage. De plus, comme les courbes de déplacement des différents échantillons lors du refroidissement sont parallèles, il convient de souligner la bonne répétabilité des essais.

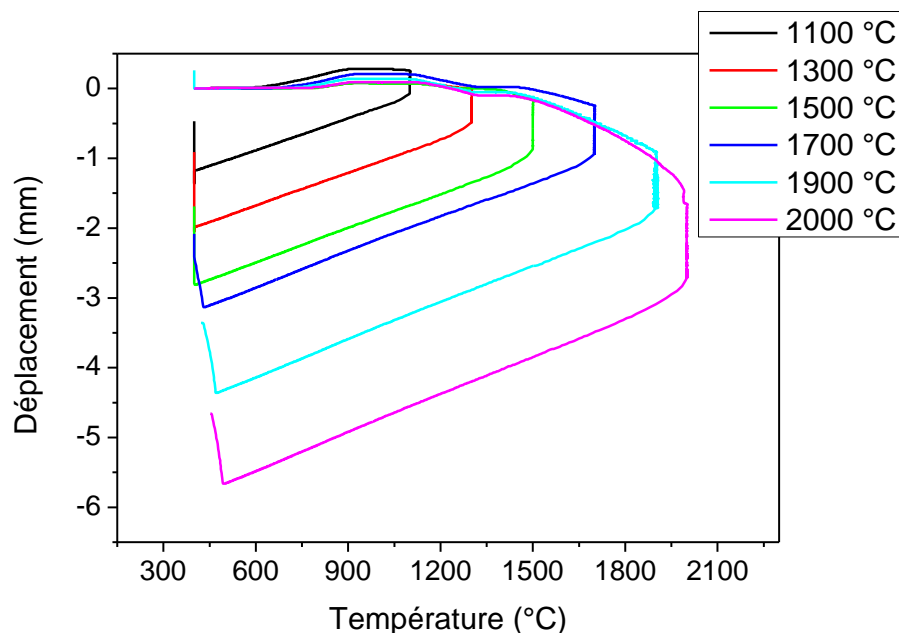


Figure 2-8 : Courbes de déplacement des échantillons frittés à 1100 °C, 1300 °C, 1500 °C, 1700 °C, 1900 °C et 2000 °C {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

Les Figures 2-9 (a), (b), (c), (d), (e) et (f) correspondent aux micrographies MEB du faciès de rupture des échantillons frittés à 1100, 1300, 1500, 1700, 1900 et 2000 °C. La diminution de la porosité intergranulaire est observée avec l'augmentation de la température de frittage. La diminution de cette porosité intergranulaire favorise l'augmentation de la densité. La taille des grains augmente également avec l'augmentation de la température de frittage. Cependant, la difficulté d'éliminer la porosité intragranulaire au cours du frittage, explique, en partie, que la densité maximale atteinte soit inférieure à 96%.

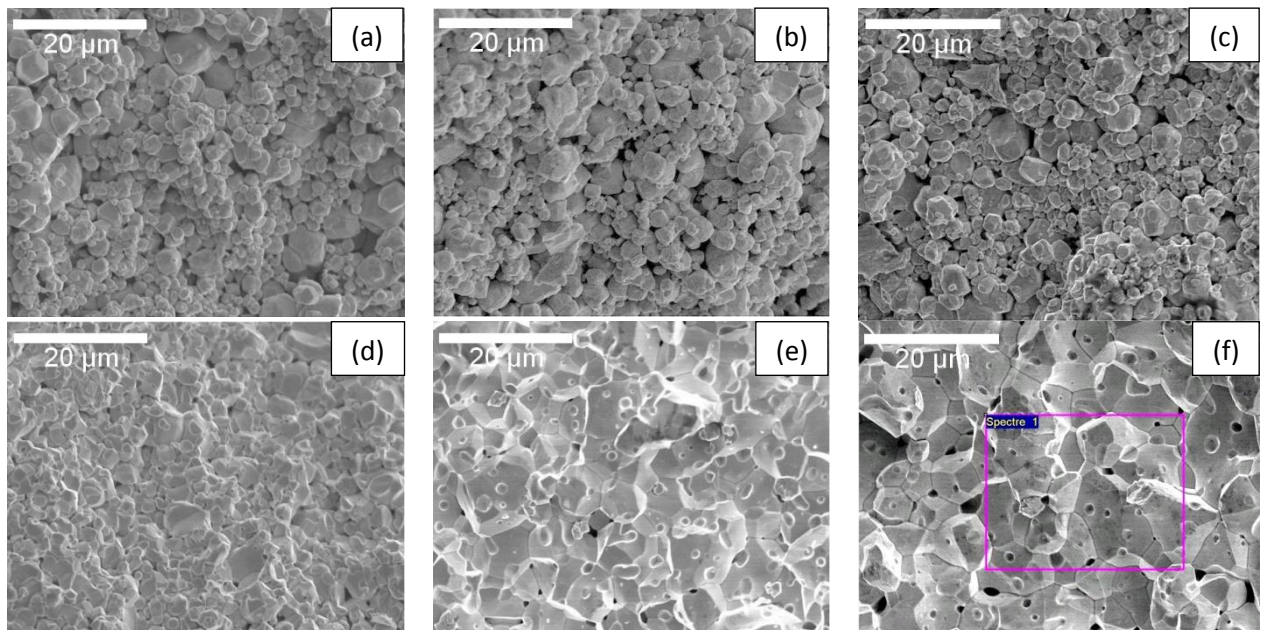


Figure 2-9 : Micrographies MEB des échantillons frittés à (a) 1100°C, (b) 1300°C, (c) 1500°C, (d) 1700°C, (e) 1900°C, (f) 2000°C, {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

La Figure 2-10 montre la carte de frittage en température de la poudre W-PTA. Entre 1100 °C et 1700 °C, la densité relative du matériau augmente sans que la taille des grains n'augmente. Ainsi, entre 1100 °C et 1700 °C, il n'y a pas de croissance de grains. Entre 1700 °C et 1900 °C, la taille des grains est multipliée par environ 2 pour un gain de densité de 10 %. La densité de l'échantillon fritté à 2000 °C est inférieure à celle de l'échantillon fritté à 1900 °C. Cette dé-densification peut être due à une croissance exagérée des grains, mise en évidence en comparant les faciès de rupture des échantillons frittés à 1900 °C et 2000 °C (Figure 2-9).

Au regard de la taille de grains, la température de frittage à envisager devrait être de 1700 °C. Toutefois, comme la densité du matériau fritté est trop faible, il a été décidé de se placer à 1900 °C afin d'éviter la dé-densification.

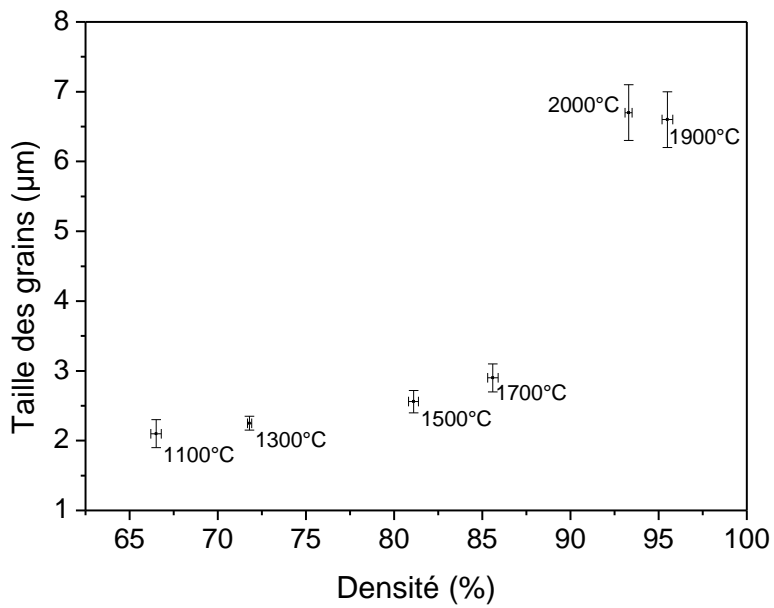


Figure 2-10 : Carte de frittage SPS de la poudre de W-PTA en fonction de la température de frittage {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

L'étude des autres paramètres, c'est à dire le temps de palier, la vitesse de chauffage et la pression, s'effectuera par conséquent à une température de 1900 °C.

3.2. Choix de la durée de palier

Le choix de la durée de palier a été mené sur des échantillons frittés pour trois temps : 5, 10 et 20 min. Les échantillons sont frittés suivant les conditions : {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}. La Figure 2-11 montre les courbes de déplacement des échantillons frittés suivant les différents temps de palier. Les courbes de déplacement des échantillons frittés pendant 5, 10 et 20 min sont quasiment identiques lors du chauffage confirmant la bonne répétabilité des essais.

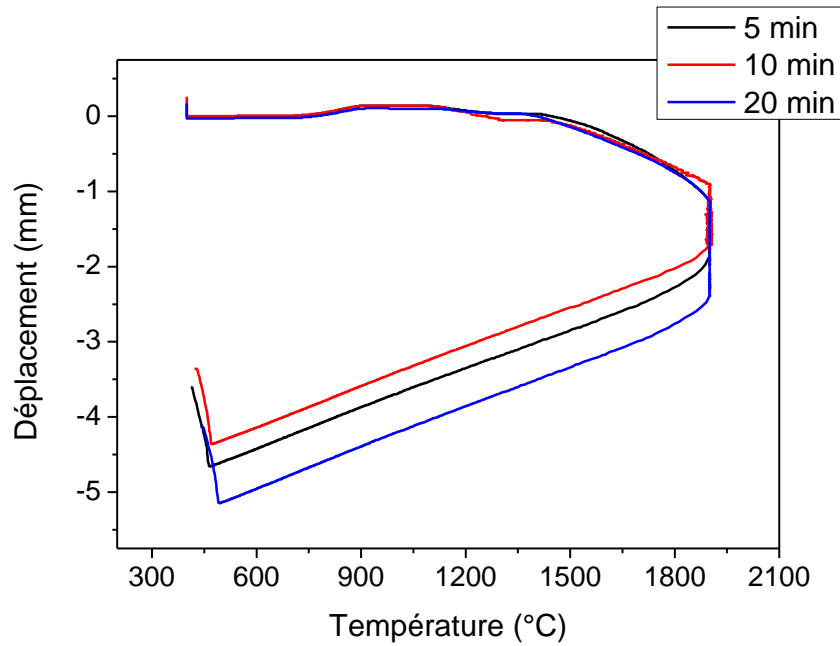


Figure 2-11 : Courbes de déplacement des échantillons frittés avec un palier de 5, 10 et 20 min {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

Les micrographies MEB des faciès de rupture (Figure 2-12) montrent une rupture de type intergranulaire et la présence de pores fermés.

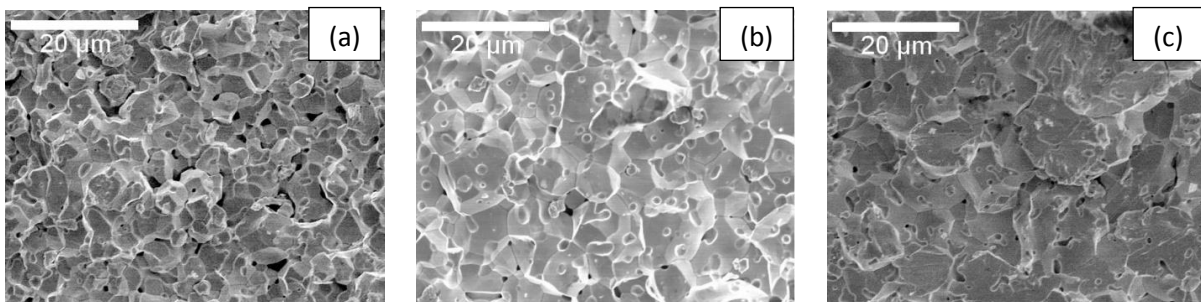


Figure 2-12 : Micrographies MEB des échantillons frittés pendant (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min, {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

La Figure 2-13 montre la carte de frittage en fonction du temps de palier. Entre un temps de palier de 0 et 10 min, la densité relative et la taille des grains augmentent. Lorsque le temps de palier est de 20 min, la densité diminue par rapport à la densité de l'échantillon fritté pendant 10 min. Cependant, la taille des grains augmente induisant une dédensification de l'échantillon. Comme dans l'étude de l'influence de la température de frittage, cette dédensification est due à une croissance exagérée des grains. L'augmentation du temps de palier favorise une croissance des gains tout en augmentant la densité. L'augmentation de la densité est due à l'évacuation des pores intergranulaires. Lorsque la majorité des pores intergranulaires est évacuée (10 min), la densité n'augmente plus alors que la taille des grains continue à augmenter.

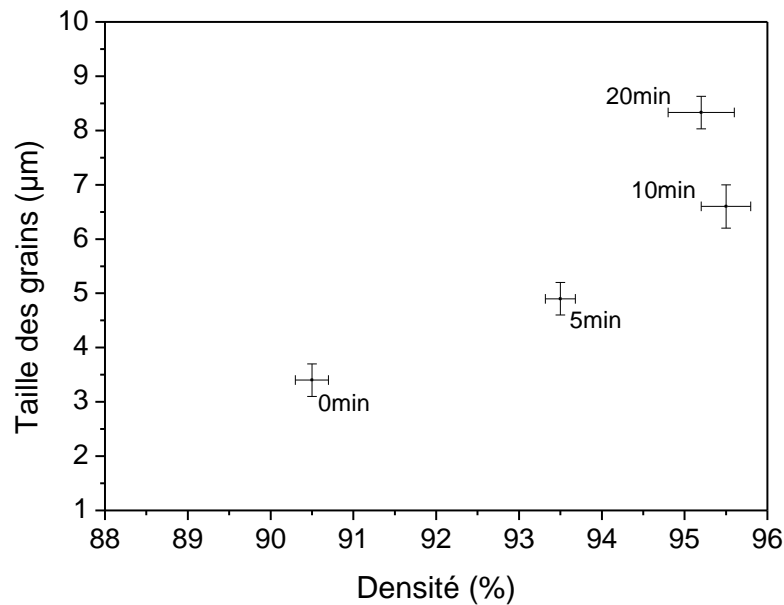


Figure 2-13 : Carte de frittage SPS de la poudre de W-PTA en fonction du temps de palier de frittage, {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}

En considérant le couple densité relative et taille des grains, le temps de palier optimal à 1900 °C est de 10 min.

3.3. Choix de la vitesse de chauffage

Le choix de la vitesse de frittage a été effectué à partir d'échantillons frittés suivant différentes vitesses : 50, 100 et 150 °C/min. De plus, ces échantillons sont frittés suivant les conditions : {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide}. La Figure 2-14 montre les courbes de déplacement des échantillons frittés aux différentes vitesses. Un décalage des courbes de déplacement est observé en fonction de la vitesse de chauffage. En effet, avant le palier de frittage de 10 min, le déplacement est plus faible lorsque la vitesse de chauffage augmente. Le déplacement avant le palier de frittage est plus faible lorsque la vitesse est de 150 °C.min⁻¹. Cette vitesse importante semble donc limiter la densification. La densification étant un phénomène cinétique de par la formation des ponts entre les grains et le déplacement des joints de grain, le temps pour atteindre la température de palier est plus court. La densité est donc plus faible, pour une vitesse de 150 °C.min⁻¹. Le déplacement total de l'échantillon fritté à 150 °C.min⁻¹ est le même que le déplacement total des échantillons frittés à des vitesses différentes (50 et 100 °C.min⁻¹).

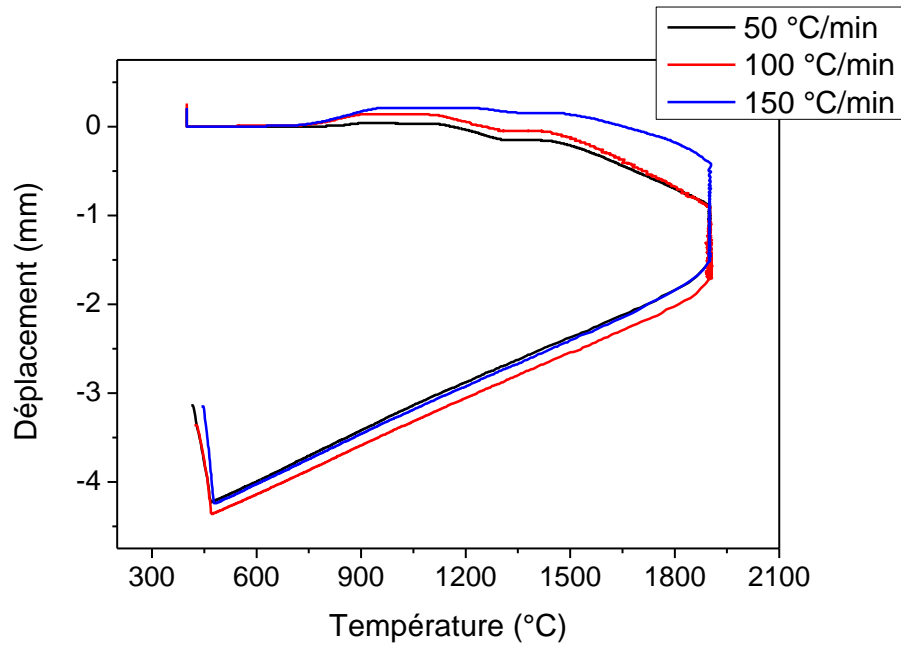


Figure 2-14 : Courbes de déplacement des échantillons frittés avec une vitesse de chauffage de 50, 100 et 150 °C/min, {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide}

Les Figures 2-15 (a), (b) et (c) montrent les faciès de rupture des échantillons frittés avec une vitesse de 50 °C/min, 100 °C/min et 150 °C/min. Une quantité plus importante de pores intergranulaires est observée dans les échantillons frittés à 50 et 150 °C.min⁻¹ par rapport à un échantillon fritté à 100 °C.min⁻¹. Une vitesse trop élevée limite la réorganisation des grains de tungstène nécessaire à l'élimination de la porosité intergranulaire.

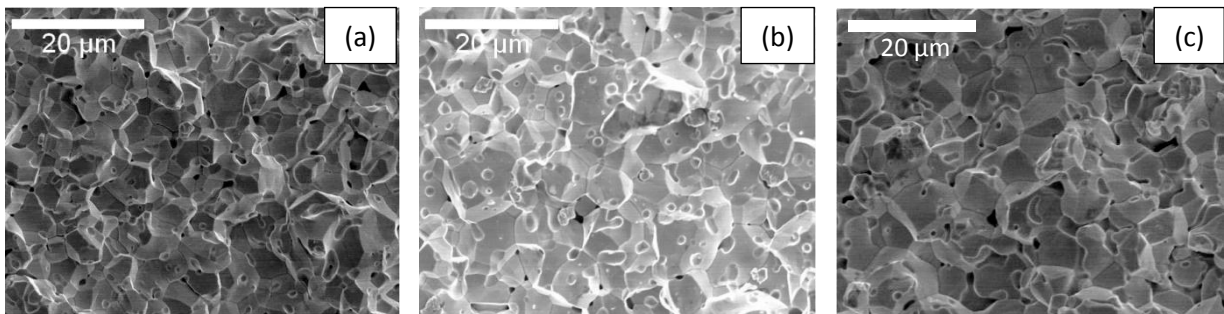


Figure 2-15 : Micrographies MEB des échantillons frittés avec une vitesse de montée de (a) 50 °C/min (b) 100 °C/min et (c) 150 °C/min, {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide}

La Figure 2-16 montre la carte de frittage en fonction de la vitesse de chauffage. Entre une vitesse de chauffage de 50 et 100 °C.min⁻¹, la densité des échantillons augmente. De plus, la taille des grains augmente. Néanmoins, pour une vitesse supérieure (150 °C.min⁻¹), la densité de l'échantillon est plus faible alors que la taille des grains est supérieure. Une dédensification est observée. Ce phénomène de dédensification, également observé lors de l'étude de l'effet de la température de frittage et du temps de palier, s'explique par une croissance exagérée des grains. Cependant, dans le cas présent, ce phénomène est lié à un laps de temps plus court favorisant la croissance des grains mais ne permettant pas l'évacuation de la porosité.

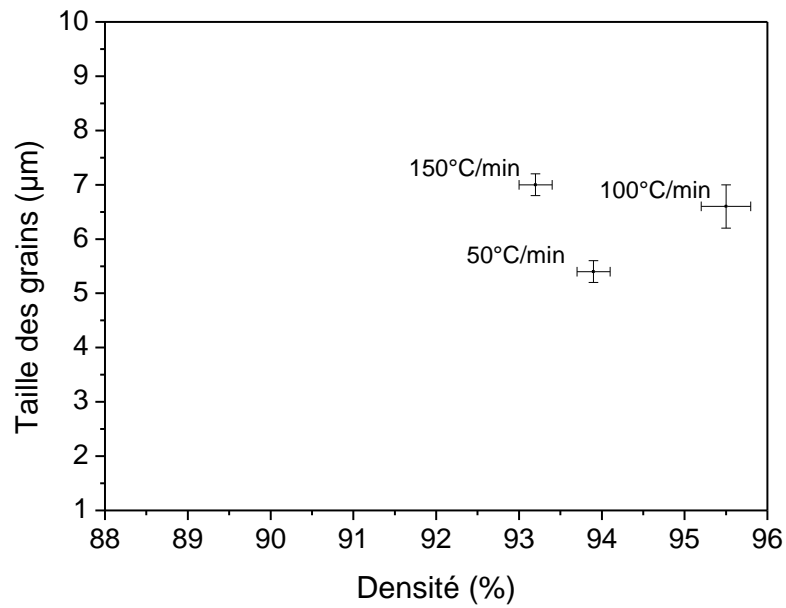


Figure 2-16 : Carte de frittage SPS de la poudre de W en fonction de la vitesse de montée au palier, {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide}

En considérant le couple densité relative et taille des grains, la vitesse de chauffage optimale à 1900 °C pendant 10 min est de 100 °C.min⁻¹.

3.4. Choix de la pression

Dans cette partie, il a été décidé d'évaluer d'une part, l'effet de la pression (50, 75 et 100 MPa) sur la densité et la taille des grains du tungstène fritté comme précédemment c'est-à-dire {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide} et d'autre part, l'influence du moment d'application de la pression sur la densité et la taille des grains. Pour ce dernier point, une pression de 50 MPa n'est appliquée qu'à 1700 °C (Figure 2-17).

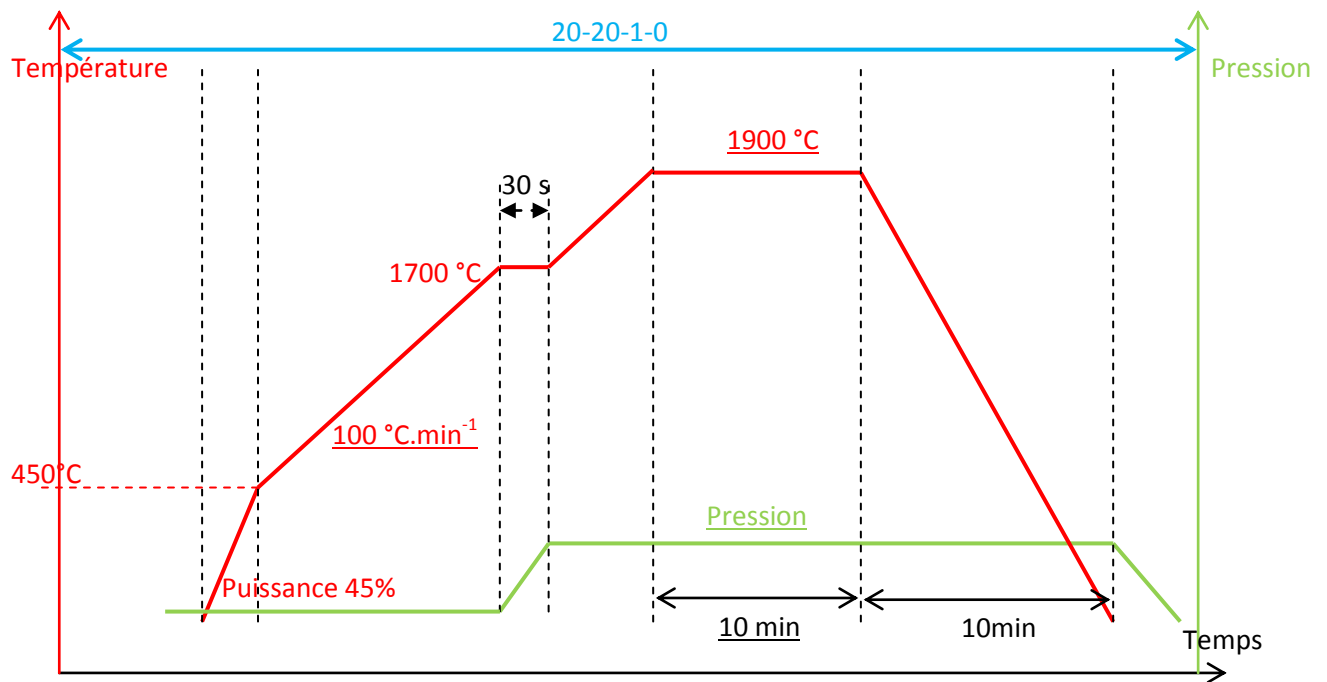


Figure 2-17 : Cycle de frittage de l'échantillon dont la pression de 50 MPa est appliquée à 1700 °C

La Figure 2-18 (a) montre les courbes de déplacement des échantillons frittés aux différentes pressions. Lors du chauffage, le déplacement est plus important lorsque la pression est plus basse. Néanmoins, la valeur du déplacement à 1900 °C, avant le palier de frittage, est égale lorsque la pression est appliquée avant le chauffage. Sur la courbe de déplacement de l'échantillon fritté à 50 MPa à partir de 1700 °C (Figure 2-18 (b)), la mise sous pression de la poudre est observée par une diminution importante du déplacement. Cette diminution du déplacement à une température fixe (1700 °C) s'explique par une réorganisation des grains en raison de la charge appliquée. Après le palier de 10 min, la valeur de déplacement augmente avec l'augmentation de la pression.

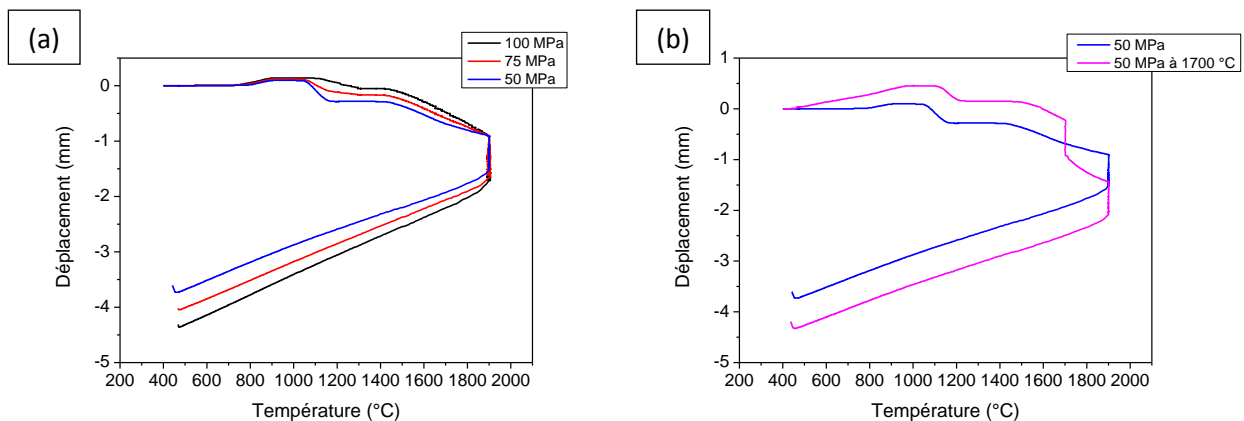


Figure 2-18 : Courbes de déplacement (a) des échantillons frittés aux différentes pressions et suivant les conditions de frittage {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide} et (b) de l'échantillon fritté suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide} et de l'échantillon dont la pression de 50 MPa a été appliquée à 1700 °C

Les Figures 2-19 (a), (b), (c) et (d) montrent les micrographies MEB des échantillons frittés aux différentes pressions. Une quantité plus importante de pores intergranulaires est observée dans les échantillons frittés sous 50 MPa quelle que soit la température d'application de la pression (20 ou

1700 °C) par rapport aux échantillons frittés sous 75 MPa et 100 MPa. La taille des grains de l'échantillon fritté sous 50 MPa appliquée à 1700 °C est plus importante.

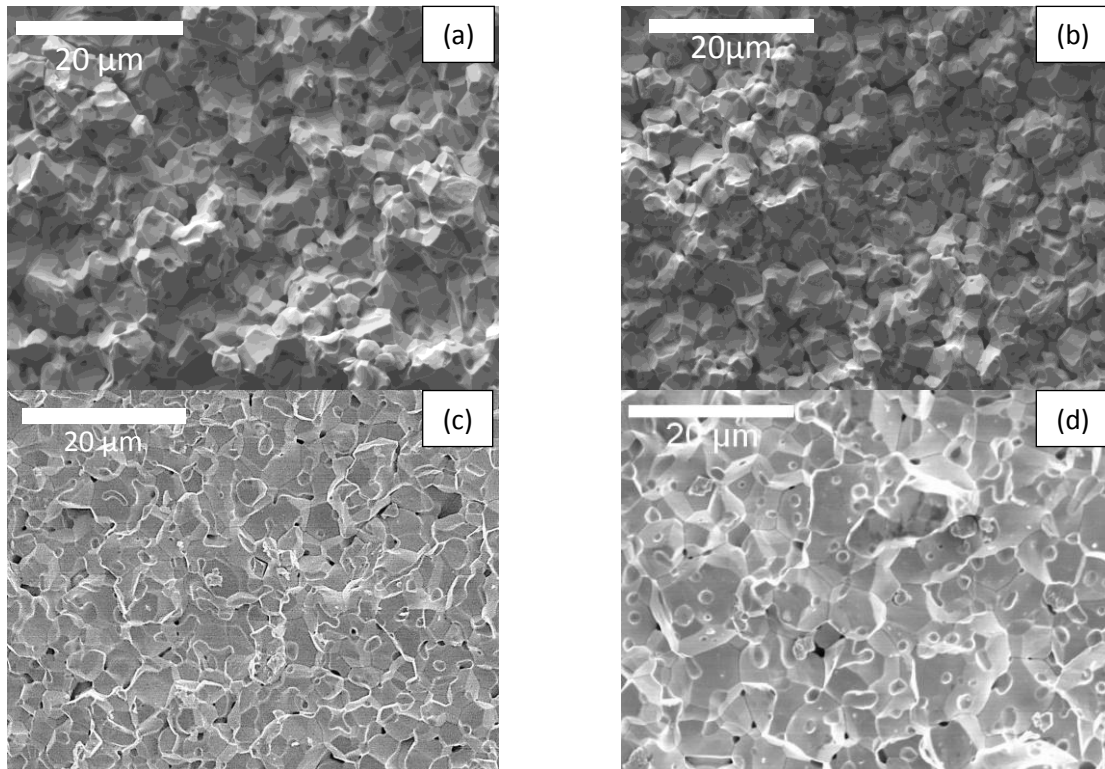


Figure 2-19 : Micrographies MEB des échantillons frittés à une pression de (a) 50 MPa (b) 50 MPa à 1700 °C et (c) 75 MPa et (d) 100 MPa, {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide}

La Figure 2-20 montre la carte de frittage de la poudre W-PTA en fonction de la pression appliquée au cours du frittage. Lorsque la pression est appliquée au début du cycle de frittage, la densité de l'échantillon augmente avec la pression. De plus, la taille des grains augmente également avec la pression mécanique appliquée. Enfin, l'application de la pression à 1700 °C n'augmente pas significativement la densité de l'échantillon, elle fournit le grossissement des grains. La réorganisation des grains d'une taille homogène facilite la possibilité de déplacement des joints de grains et donc favorise la croissance des grains.

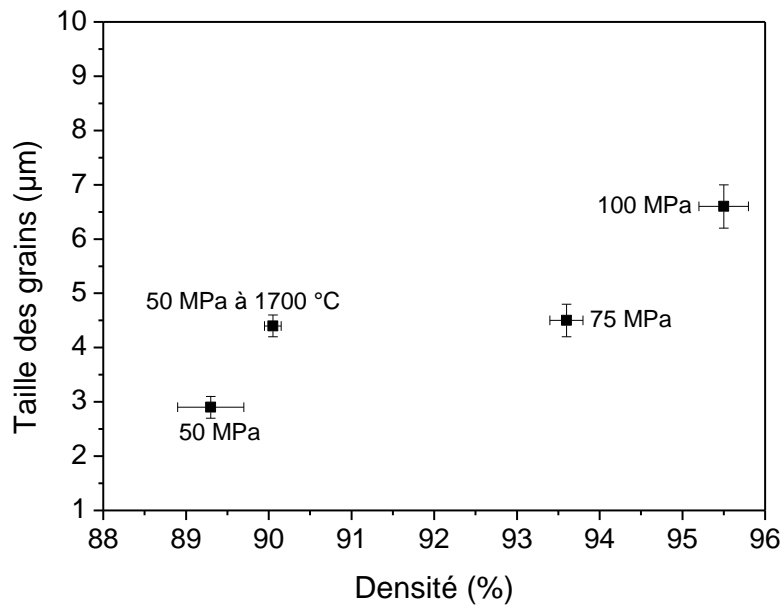


Figure 2-20 : Carte de frittage SPS de la poudre de W-PTA en fonction de la pression mécanique appliquée, {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide}

En prenant en compte le couple densité et taille des grains, les conditions de frittage optimisées pour la poudre de tungstène PTA sont : {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}. La densité relative mesurée pour l'échantillon fritté suivant ces conditions est de 95,5 %. Cette densité est inférieure à la densité relative recommandée par ITER.

3.5. Phénomènes liés à la densification

3.5.1. Phénomène de retard au frittage

L'observation des différentes courbes de déplacement montre un palier de retard au frittage entre 1300 °C et 1400 °C, noté Δt (Figure 2-7). En effet, entre 1300 et 1400 °C le déplacement reste constant. Ainsi, au cours de cette phase aucune modification volumique de l'échantillon n'a lieu. Afin de comprendre ce qu'il se passe entre 1300 et 1400 °C, trois essais de frittage "interrompus" à des températures de 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C ont été effectués.

L'étude des faciès de rupture des échantillons frittés permet d'analyser la microstructure de ces trois échantillons. Pour cela, pour chaque échantillon, neuf zones ont été définies sur le faciès de rupture comme indiqué à la Figure 2-21. Pour chaque zone, deux micrographies sont obtenues et la taille de 300 grains est mesurée sur chacune d'elles. Les tailles moyennes des grains ainsi que leurs dispersions dans l'échantillon (écart types des mesures) sont ainsi répertoriées.

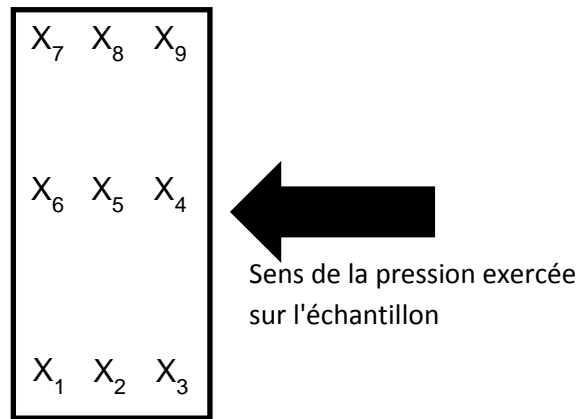


Figure 2-21 : Localisation des points d'observation au MEB sur le faciès de rupture

La Figure 2-22 montre les micrographies MEB des échantillons frittés à 1300, 1350 et 1400 °C présent à la position X₅. Les tailles des grains sont comprises entre 1 et 10 µm. Le Tableau 2-3 synthétise la taille des grains et leur dispersion pour chaque localisation et chaque température. Pour les trois températures, la taille moyenne au milieu de l'échantillon (X₅) est équivalente à la taille moyenne des grains calculée pour l'ensemble des positions dans l'échantillon. La taille des grains est donc homogène sur l'ensemble de l'échantillon. La dispersion de taille des grains est également homogène dans l'échantillon. Toutefois, la dispersion diminue avec l'augmentation de la température. Ceci indique que la taille des grains s'homogénéise entre 1300 °C et 1400 °C. Par ces deux constatations, un frittage différentiel a été mis en évidence.

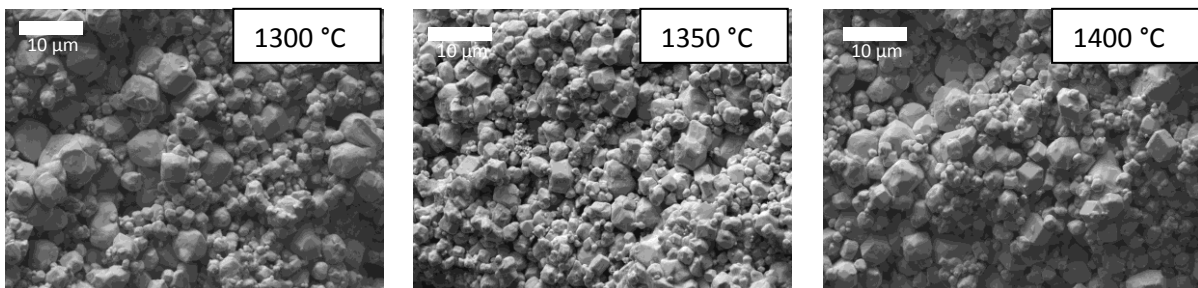


Figure 2-22 : Micrographies MEB des échantillons ayant subi un frittage SPS interrompu à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C

	Taille moyenne des grains (µm)			Dispersion (µm)		
	1300°C	1350°C	1400°C	1300°C	1350°C	1400°C
X ₅	1,5	2,0	2,4	1,4	1,3	1,0
$\bar{d} (X_1 \rightarrow X_9)$	1,6	1,8	2,5	1,4	1,4	1,1

Tableau 2-3 : Synthèse des tailles moyennes et des dispersions en fonction de la localisation sur le faciès de rupture et de la température de frittage

Un schéma décrivant la transformation des grains dans cette zone est proposé (Figure 2-23). Ainsi, pour faciliter la densification, il serait préférable d'utiliser une poudre présentant une distribution granulométrique plus resserrée.

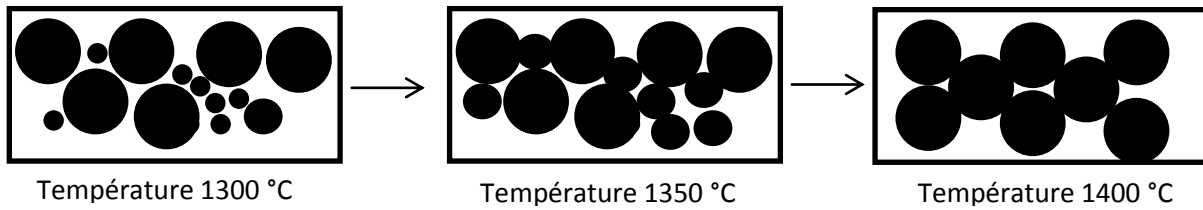


Figure 2-23 : Schéma explicatif décrivant le retard au frittage constaté lors du frittage de la poudre W-PTA entre 1300 °C et 1400 °C

3.5.2. Désoxydation de la poudre de W-PTA

Lors de l'observation des échantillons frittés à faible température (1300 °C), des structures pyramidales ont été observées à la surface des grains (Figure 2-24). Ces structures pyramidales sont des oxydes de tungstène WO_3 stables à l'air et de structure cubique de type ReO_3 .

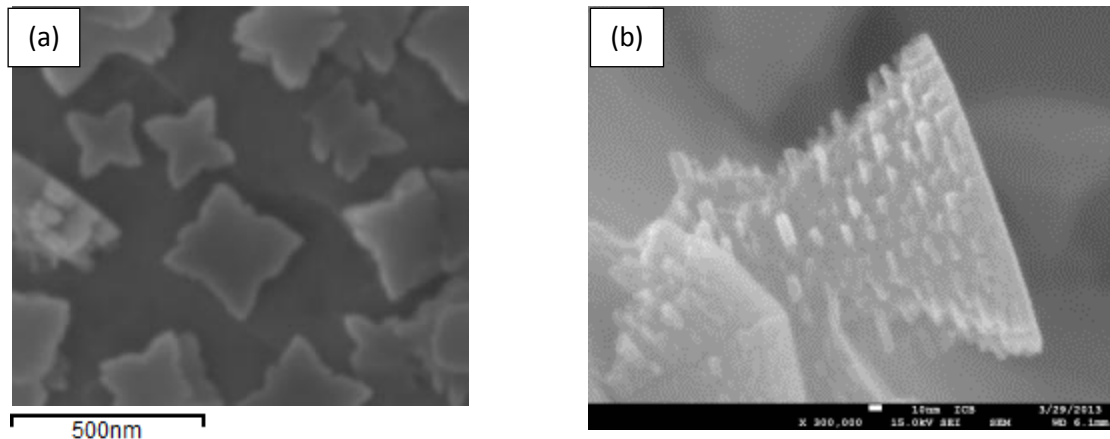


Figure 2-24 : Micrographies MEB de (a) surface d'un grain de tungstène et (b) d'une structure présente à la surface des grains de l'échantillon fritté à 1300 °C

Pour rappel, la quantité d'oxyde présent dans la poudre initiale est de 305 ± 31 ppm. La présence de ces oxydes en surface lors du frittage peut être un facteur limitant la densification. L'étude de l'influence de la température, du temps et de l'atmosphère sur les conditions de réduction des oxydes a été menée en XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X).

Afin de suivre la réduction des oxydes lors d'un cycle de désoxydation, une analyse de la poudre par XPS avant et après un traitement thermique à 1050 °C, atteinte à une vitesse de $5^\circ C \cdot min^{-1}$ pendant 2 h sous un flux dynamique H_2 (5%): N_2 a donc été conduite sans ré-exposition de l'échantillon à l'air. L'analyse de la poudre, avant traitement thermique, par XPS permet d'identifier les énergies des liaisons O-O, W-O et W-W majoritaires dans la poudre de tungstène. L'analyse par XPS de la poudre de tungstène après traitement thermique permet d'observer la disparition des bandes d'énergies W-O et O-O. La Figure 2-25 montre les spectres globaux XPS avant (noir) et après (rouge) le traitement thermique. L'analyse des spectres globaux permet d'identifier l'énergie des transitions O-O, W-O et W-W en vue de conduire une analyse XPS dans les niveaux d'énergie intéressants. Ces niveaux d'énergie sont compris entre 940 et 970 eV pour la liaison O-O et 1435 et 1465 eV pour les liaisons W-O et W-W.

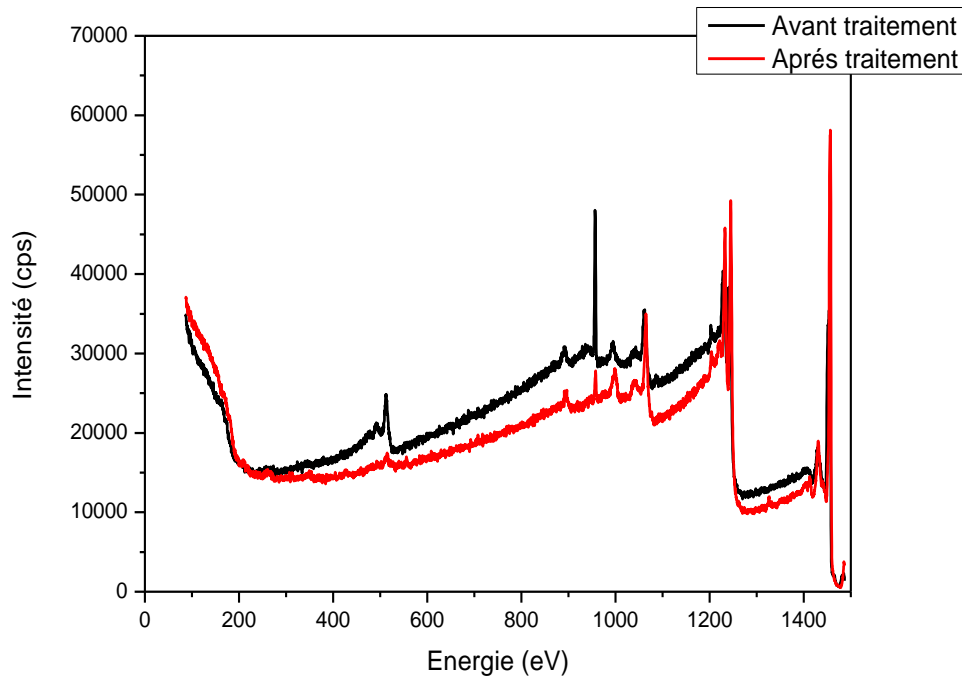


Figure 2-25 : Spectres XPS globaux réalisés sur la poudre de W-PTA avant (noir) et après (rouge) traitement thermique (1050 °C, 2h H₂:N₂)

La Figure 2-26 (a) montre la disparition de la transition O_{1s}^2 de la liaison O-O après le traitement thermique. La Figure 2-26 (b) montre la disparition des transitions $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$ de la liaison W-O après le traitement thermique ce qui permet l'apparition de la transition $5p_{3/2}$ du W métallique. Le traitement thermique a permis de diminuer la quantité d'oxyde de tungstène (WO_3) localisé à la surface de la poudre. Le traitement thermique à 1050 °C pendant 2 h sous flux dynamique H₂:N₂ permet d'éliminer les oxydes encore présents à la surface de la poudre de tungstène. Ce traitement sera donc réalisé dans l'enceinte SPS sur la poudre de tungstène avant ou au cours du frittage limitant ainsi toute ré-oxydation avant frittage.

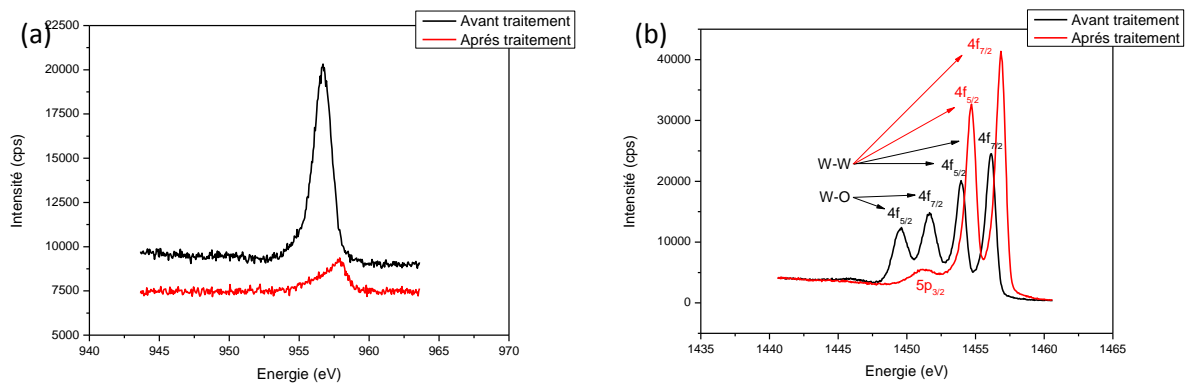


Figure 2-26 : Spectres des transitions (a) O_{1s}^2 et (b) W_{4f} avant (noir) et après (rouge) traitement thermique (1050 °C 2 h H₂:N₂)

Les poudres ainsi désoxydées ont ensuite été frittées suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide}. La pression a été limitée afin de réduire une dégradation prématurée des pistons. La Figure 2-27 présente les courbes de déplacement lors du frittage des poudres pure et désoxydée in-situ. Le palier au frittage Δt n'est plus observé lorsque la poudre est désoxygénée, néanmoins une rupture de pente à 1350 °C est observable.

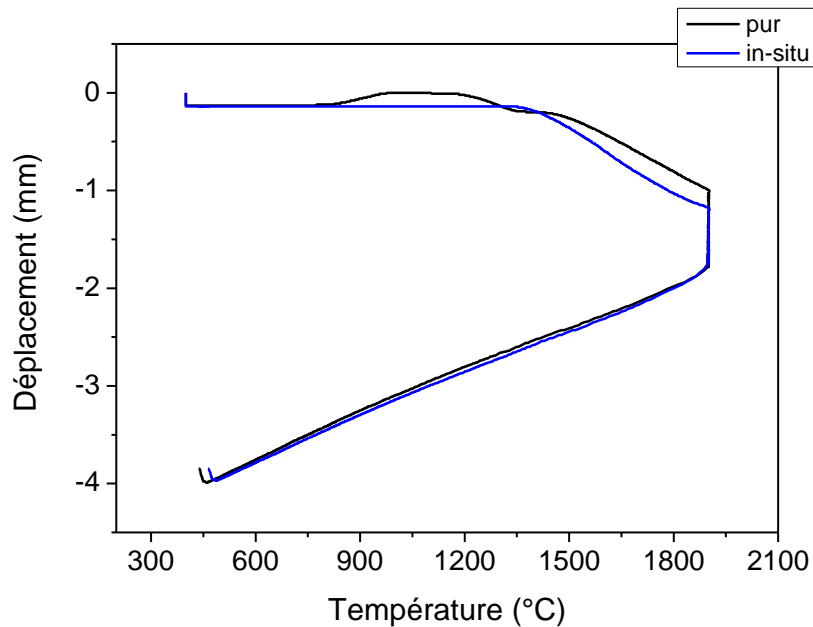


Figure 2-27 : Courbes de déplacement au cours du frittage de la poudre commerciale W-PTA comparée à celle désoxydée "in-situ" suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide}

Le Tableau 2-4 présente les tailles des grains et les densités de ces échantillons. Avec la désoxydation, le gain en densité est de 0,6 %. Une taille de grain plus grande est également obtenue.

Désoxydation	Densité (%)	Taille des grains (µm)
Non	89,5±0,1	4,4±0,2
Oui	91,2±0,1	5,2±0,7

Tableau 2-4 : Densité et taille des grains des poudres de tungstène oxydée et désoxydée

La désoxydation seule in-situ de la poudre de tungstène n'est pas suffisante pour atteindre une densité relative au-delà de celle recommandée par ITER. De plus, une désoxydation dans l'enceinte SPS pendant 8 h n'est pas une solution viable dans le plan de travail de l'installation. En conclusion, la solution pour limiter l'effet des oxydes sur le comportement au frittage serait de recevoir les poudres désoxydées préalablement par le fournisseur et de préparer la matrice dans un environnement protégé.

3.5.3. Phénomènes de carburation des échantillons frittés

La Figure 2-28 présente le diffractogramme du bord d'un échantillon fritté, ainsi que les diffractogrammes du centre de ce même échantillon et de la poudre de tungstène avant frittage. L'observation des pics caractéristiques (*) confirme la présence de W₂C au bord de l'échantillon. En effet, la formation du carbure de tungstène est possible par la diffusion du carbone contenu dans les outillages et/ou le papyex à la surface de l'échantillon W-PTA_r. Le carbure de tungstène étant fragile, sa formation doit être évitée.

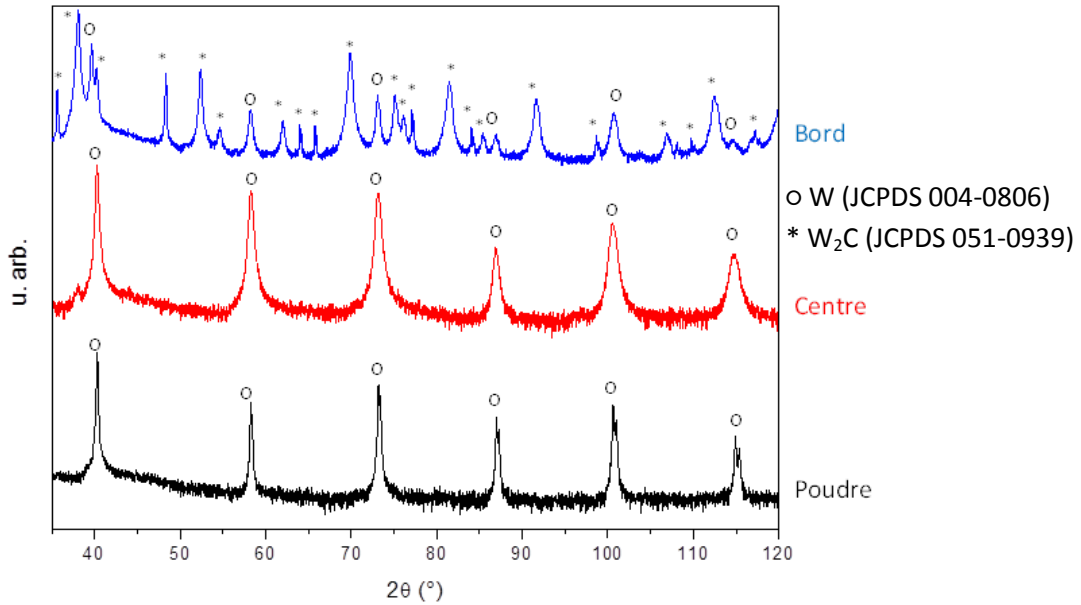


Figure 2-28 : Diffractogrammes de (a) la poudre de W, (b) le centre d'un échantillon fritté et (c) le bord d'un échantillon fritté

Afin de limiter la contamination par le carbone, la feuille de carbone doit être remplacée par un matériau qui se carbure et qui résiste à haute température afin de jouer le rôle de barrière de diffusion du carbone vers l'échantillon. Le choix s'est dirigé vers le tantale car sa température de fusion est de 3017 °C et il se carbure, comme le montre le diagramme de phase Ta-C (Figure 2-29). La principale différence avec le papyex en plus de son prix élevé, est sa résistivité électrique qui est de $1,311 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ alors que celle du papyex est de $0,001 \Omega \cdot \text{cm}$ dans le plan et $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ dans l'épaisseur. Le tantale conduit donc mieux le courant qui passe au travers du moule que le papyex. Bien que la résistivité électrique du tantale soit inférieure à celle du papyex, sa conductivité thermique ($57,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est inférieure à celle du papyex ($140\text{-}160 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

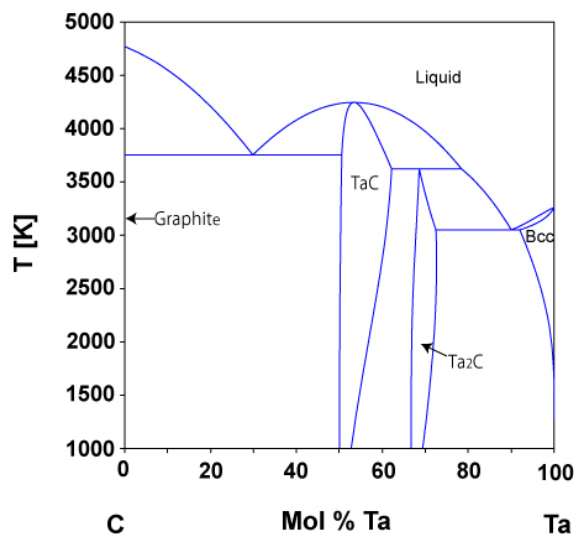


Figure 2-29 : Diagramme de phase Ta-C [Frisk, 1996]

La feuille de papyex a donc été remplacée par une feuille de tantale de 0,2 mm d'épaisseur. Dans ce cas, l'analyse des micrographies MEB (Figure 2-30) montre que le carbone n'est plus présent à la surface du tungstène. De plus, la densité de l'échantillon W-PTA_f fritté avec une feuille de tantale est de $94,9 \pm 0,3$ %. Une solution pour limiter la contamination a été trouvée. Cependant, dans la suite, de par le prix élevé du tantale, le papyex sera utilisé.

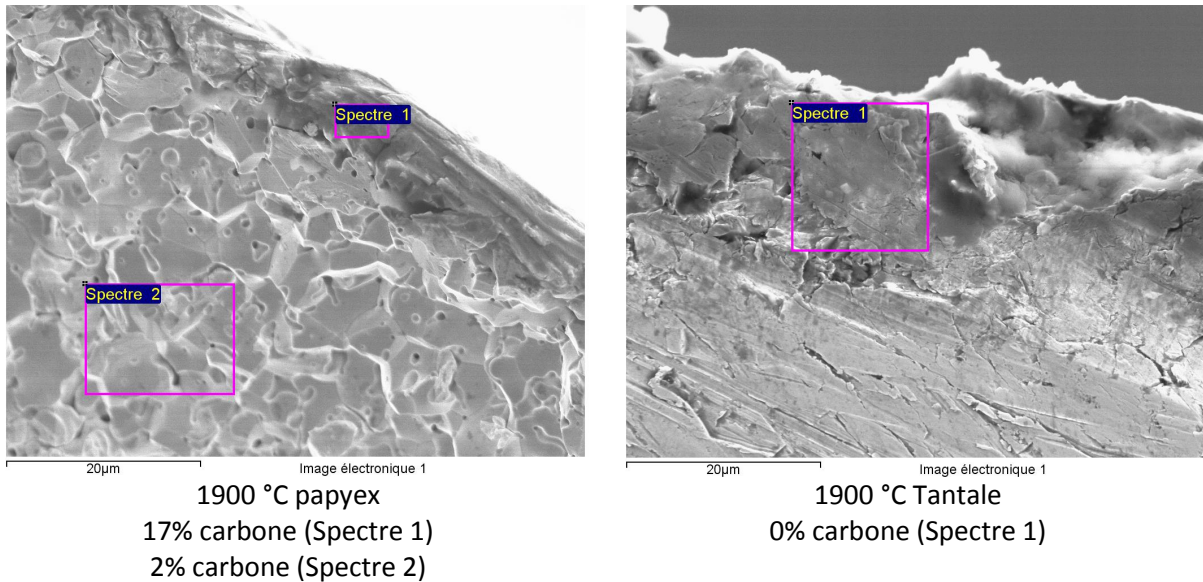


Figure 2-30 : Micrographies MEB de l'échantillon fritté avec l'utilisation d'une feuille de papyex ou d'une feuille de tantale

3.6. Conclusions

La carte de frittage de la poudre de tungstène PTA a été établie. Les paramètres : température (1100 °C-2000°C), vitesse de chauffage (50 °C-150 °C), temps de palier (0-20 min) et pression (50-100 MPa) ont été étudiés. Les conditions de frittage permettant d'atteindre une densité maximale sont un chauffage à 1900 °C pendant 10 min sous 100 MPa de pression avec une vitesse de chauffage de 100 °C/min sous vide. Ces conditions ont permis d'obtenir une densité de 95,5 % pour une taille de grains de 6,3 µm. L'augmentation de la dureté en fonction de la densité a été vérifiée. L'étude du déplacement lors du frittage de la poudre W-PTA a montré un frittage différentiel dû à une hétérogénéité de la taille des grains entre 1 et 10 µm. Le tamisage de la poudre pourrait permettre de minimiser ce frittage différentiel. La présence d'oxydes à la surface des grains de tungstène a également été démontrée. Des oxydes qui peuvent également limiter la densification. Un cycle de désoxydation "in-situ" n'a pas permis de faire totalement disparaître les oxydes. La livraison de poudres désoxydées par le fournisseur pourrait être une solution. La carburation en surface du tungstène peut également être responsable de la faible densification des échantillons. Cette carburation a été limitée par l'utilisation d'une feuille de tantale en lieu et place de la feuille de papyex.

Néanmoins, la densité maximale atteinte avec les conditions optimales n'est toujours pas suffisante par rapport aux recommandations d'ITER (98,5 %). Ainsi, il a été décidé de modifier la microstructure de la poudre initiale [Blaschko, 1996] afin d'abaisser la température de frittage tout en cherchant à augmenter la densité.

4. Influence de la microstructure de la poudre

L'étude de l'influence de la microstructure de la poudre initiale est réalisée avec deux objectifs principaux. Le premier objectif est de diminuer la température de frittage de la poudre. Cette diminution de température doit s'accompagner d'une densité relative supérieure à 98,5 %. Enfin, le deuxième objectif est de maintenir la microstructure fine de la poudre initiale après le frittage. Pour cela, la granulométrie de la poudre initiale est modifiée en choisissant une autre poudre de tungstène submicrométrique ou en effectuant un broyage haute énergie de la poudre W-PTA. De plus, la microstructure de la poudre initiale est modifiée par la dispersion dans la poudre W-PTA d'une poudre nanostructurée (ODS : Oxide Dispersion-Strengthened alloy) à base d'oxyde de terres rares comme Y_2O_3 ou La_2O_3 , qui sont connus pour limiter la croissance des grains et activer le frittage par la formation de phases liquides [Kim, 2009].

4.1. Taille des poudres initiales

La taille des grains de la poudre a un impact sur la température de frittage de la poudre. En effet, plus la taille des grains est petite (submicronique) plus la température de frittage est abaissée [Minier, 2013]. Une poudre de tungstène, fournie par Eurotungstène, a donc été utilisée. Cette poudre, notée W-Euro, a une taille moyenne des grains de 250 nm. Cette gamme de poudre fournie par Eurotungstène n'étant plus fabriquée par la société, elle ne sera étudiée que pour comprendre l'effet de la taille des grains de la poudre sur les conditions de frittage SPS.

La poudre W-Euro a été frittée à 1900 °C sous 100 MPa pendant 10 min. La Figure 2-31 montre la courbe de déplacement de la poudre W-Euro et celle de la poudre W-PTA frittées à 1900 °C. Le comportement au frittage des poudres W-Euro et W-PTA est différent.

- Le frittage différentiel entre 1300 et 1400 °C n'est plus présent avec la poudre W-Euro,
- La vitesse maximum de frittage de la poudre W-Euro (0,023 mm/°C) est plus importante que celle de la poudre W-PTA (0,005 mm/°C), et
- Le déplacement maximum est plus important pour la poudre W-Euro

La différence de déplacement maximum entre les deux poudres peut s'expliquer par la différence de compressibilité entre une poudre micrométrique et une poudre nanométrique. Pour la poudre W-Euro, la vitesse de frittage est nulle à partir de 1550 °C. Afin de comprendre les phénomènes ayant lieu entre 1550 et 1900 °C, un frittage de W-Euro a été réalisé à 1550 °C (Figure 2-31). Le comportement au frittage est semblable entre un frittage à 1900 et 1550 °C. Le frittage est donc terminé dès 1550 °C.

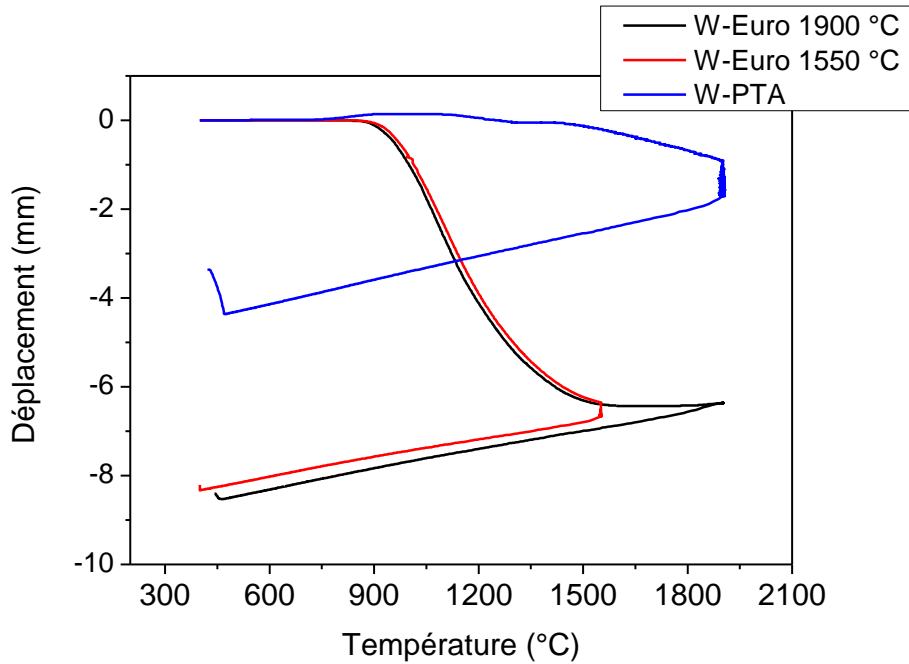


Figure 2-31 : Courbes de déplacement de la poudre Eurotungstène frittée à 1900 °C et à 1550 °C sous 100 MPa comparées à la courbe de déplacement de la poudre de tungstène PTA frittée suivant les mêmes conditions

Le Tableau 2-5 présente la densité et la taille des grains des échantillons W-PTA_f et des échantillons frittés à partir de la poudre W-Euro, noté W-Euro_f (1900 et 1550 °C). La densité relative du W-PTA_f est supérieure à celle de W-Euro_f tandis que la taille des grains est inférieure. Pour les températures de frittage de 1550 °C et 1900 °C, la densité de l'échantillon fritté à partir de la poudre W-Euro est identique, indiquant que le frittage est terminé à 1550 °C. Néanmoins, la taille des grains est doublée entre 1550 °C et 1900 °C, correspondant à une phase de croissance de grains.

Nature de la poudre	Température de frittage (°C)	Densité (%)	Tailles des grains (µm)
W-PTA	1900	95,5±0,3	8,3±0,3
W-Euro	1900	91,1±0,4	10,1±0,2
W-Euro	1550	89,6±0,4	5,8±0,3

Tableau 2-5 : Densités et tailles des grains des poudres W-PTA et W-Euro frittées à 1900 et 1550 °C

La différence de densification obtenue entre les poudres W-PTA et W-Euro peut s'expliquer par une surface spécifique plus importante pour une poudre nanométrique (W-Euro) que pour une poudre micrométrique (W-PTA), entraînant un plus fort taux d'oxydation de la surface des grains et donc une limitation à la densification. De plus, il convient de souligner que la manipulation de la poudre W-Euro est plus complexe en raison de sa plus grande réactivité associée à la plus grande surface spécifique de ses grains.

L'utilisation de cette poudre nanométrique ne permet pas d'obtenir une densité supérieure à 95,5 % malgré une température de frittage plus faible. Une autre solution permettant de diminuer la taille des grains est d'utiliser le broyage mécanique à haute énergie afin de fritter des poudres micrométriques nanostructurées.

4.2. Le broyage mécanique à haute énergie

L'intérêt du broyage à haute énergie est d'augmenter la quantité de défauts dans la poudre et de diminuer la taille des cristallites conduisant bien souvent à une diminution de la température de frittage.

4.2.1. Préparation des poudres

Afin d'étudier l'effet du broyage mécanique à haute énergie, 120 g de poudre de W sont placés dans une jarre en acier trempé d'un volume de 500 mL dans laquelle 64 billes en 100Cr6 [Rogal, 2010] de 15 mm de diamètre ont été introduites. Un ratio masse de bille sur masse de poudre égal à 7:1 [Avettand-Fénoël, 2002] a été utilisé. Les jarres sont ensuite placées dans le broyeur planétaire de type P4 qui permet de découpler la vitesse du plateau de la vitesse des jarres. Les conditions de broyage sélectionnées pour cette étude sont 250/-50 (250 rpm et -50 rpm sont respectivement la vitesse de rotation du plateau et celle de la jarre tournant en sens inverse) pendant 12 h et 24 h [Avettand-Fénoël, 2002]. La poudre broyée 24 h sera désignée par W-PTA-B dans la suite de l'étude. Un rendement de 98 % ($m_{\text{poudre}} \text{ introduite} / m_{\text{poudre}} \text{ récupérée}$) a été obtenu pour le broyage de 12 h et un rendement de 96 % pour le broyage de 24 h. Afin de limiter la contamination par les agents broyants (jarres, billes), plusieurs broyages ont été menés sans nettoyer la surface des jarres en vue de créer une couche riche en tungstène sur les bords de la jarre, comme un liner, limitant ainsi la contamination de la poudre par le fer et le chrome qui sont les principaux composants des jarres.

La quantité d'éléments présents dans la poudre de tungstène après broyage a été mesurée et comparée à celle avant broyage (Tableau 2-6). Malgré la protection de la jarre par une couche de tungstène, la concentration en fer après frittage est multipliée par 500. Cette contamination peut être due au fer contenu dans les billes qui ont été utilisées lors du broyage. La quantité de silicium a quant à elle été multipliée par 11. La source de la contamination peut être également due aux billes, voire aux jarres elles-mêmes en acier trempé. Une solution serait d'utiliser des jarres en carbure de tungstène.

Technique d'analyse	Éléments	Quantités mesurées avant broyage (ppm)	Quantités mesurées après broyage (ppm)
Combustion	H	11 ± 1	12 ± 2
	O	305 ± 31	335 ± 26
	N	< 20	< 20
	S	< 20	< 20
	C	< 20	< 20
ICPS-AES	Al	3,2	4,2
	Co	0,10	0,55
	Cr	4,0	84
	Cu	0,17	4,2
	Fe	5,2	2500
	K	< 0,05	< 0,05
	Mo	1,5	2,4
	Na	1,6	1,5
	P	2,5	2,7
	S	0,45	0,42
	Si	3,1	43
	Ti	0,09	0,21
	Ca	1,2	2,8

Tableau 2-6 : Composition chimique de la poudre de tungstène PTA avant/après broyage (24 h). Les valeurs mesurées différentes apparaissent soulignées dans le tableau

La taille des particules des poudres broyées a été mesurée par granulométrie laser en phase liquide sous ultra-sons (Figure 2-32). La taille médiane des particules de tungstène non broyées est de $9,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$, celle du tungstène broyé 12 h est de $6,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$ et celle du tungstène broyé 24 h est de $8,8 \pm 0,4 \mu\text{m}$. La taille médiane des particules broyées 24 h est supérieure à celle du tungstène broyé 12 h car les grains plus petits ont tendance à former des agglomérats. Les agglomérats formés par les petits grains sont mis en évidence par les pics de la Figure 2-32 entre 40 et 200 μm . La présence des agglomérats est également confirmée grâce aux micrographies MEB de la Figure 2-33.

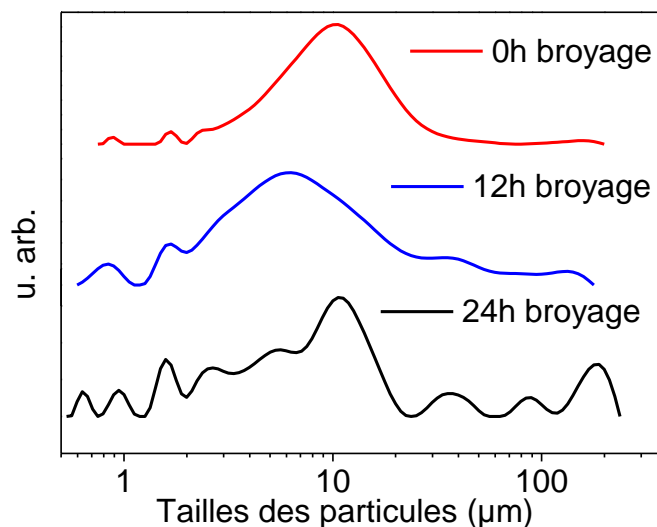


Figure 2-32 : Distributions granulométriques des poudres broyées 0, 12 et 24 h

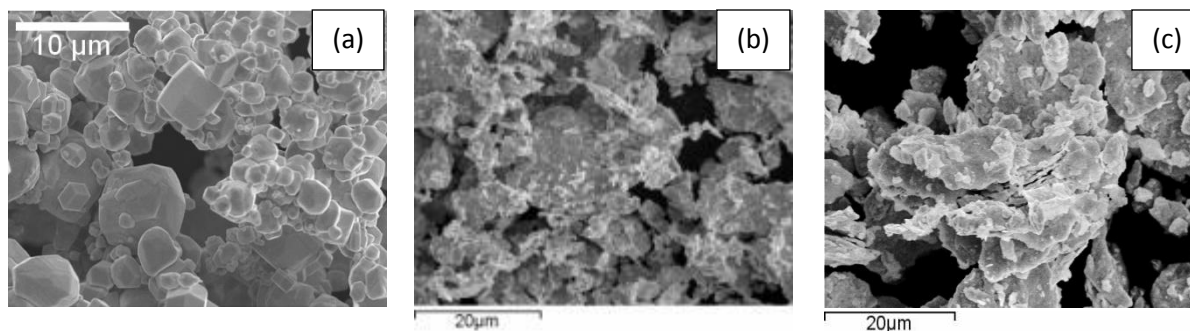


Figure 2-33 : Micrographies MEB de la poudre de W broyée (a) 0h, (b) 12h et (c) 24 h

Les trois poudres ont été analysées par diffraction des rayons X (Figure 2-34). Les pics caractéristiques du tungstène sont identifiés à partir de la fiche JCPDS 004-0806. De plus, aucune phase secondaire n'est observée, néanmoins un élargissement des pics caractéristiques du tungstène est observé avec l'augmentation du temps de broyage. Un élargissement des pics implique une diminution de la taille des cristallites du tungstène et/ou une augmentation du taux de microdistorsions au sein des cristallites.

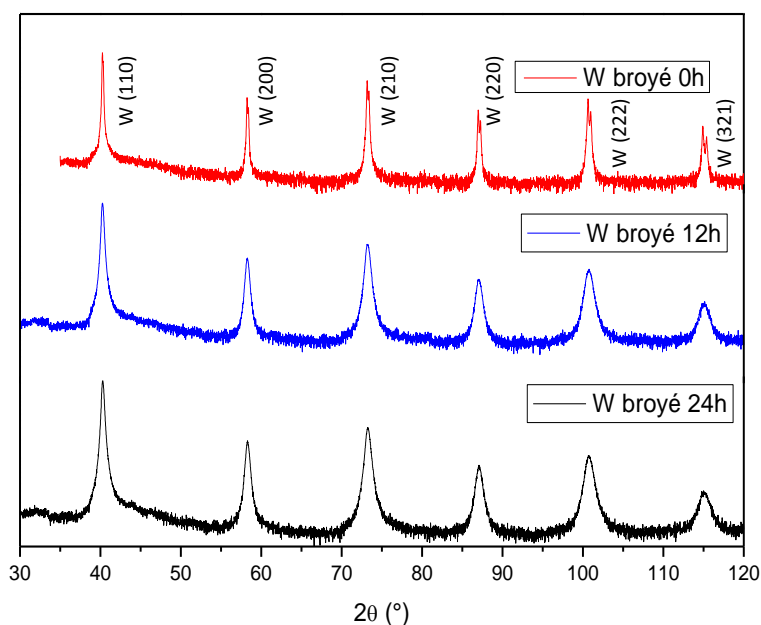


Figure 2-34 : Diffractogrammes des poudres broyées 0, 12 et 24 h

L'analyse des diffractogrammes par la méthode proposée par Lutterotti (MAUD) [Lutterotti, 2010] a permis de déterminer la taille des cristallites et le taux de microdistorsions pour chaque poudre broyée (Tableau 2-7). Une diminution de la taille des cristallites ainsi qu'une augmentation du taux de microdistorsions avec le temps de broyage est observée.

Temps de broyage (h)	Paramètres de maille (Å)	Tailles moyennes des cristallites (nm)	Taux de microdistorsions (%)
0	3,164	≈140	0,0002
12	3,164	≈60	0,0019
24	3,162	≈45	0,0021

Tableau 2-7 : Tailles des cristallites et taux de microdistorsions en fonction du temps de broyage

4.2.2. Frittage des poudres broyées

Les trois poudres ont été frittées suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide}. Une pression de 50 MPa est appliquée car sous une pression de 100 MPa, les outillages sont bien souvent fortement endommagés après un ou deux cycles de frittage. Le retard de densification entre 1300 °C et 1400 °C (Δt) n'existe plus pour le frittage des poudres broyées sur les courbes de retrait des poudres broyées 12 et 24 h (Figure 2-35). Néanmoins, une rupture de pente est toujours visible à 1350 °C et 1200 °C pour, respectivement, les poudres broyées 12 h et 24 h. Le broyage réduit la taille de tous les grains et homogénéise la taille des agglomérats. Cela peut expliquer la disparition du palier de frittage puisque, dans la partie 3.6.1., il a été montré que la source du palier de retard au frittage est un frittage différentiel. De plus, le frittage de la poudre W-PTA-B est terminé à une température proche de 1800 °C.

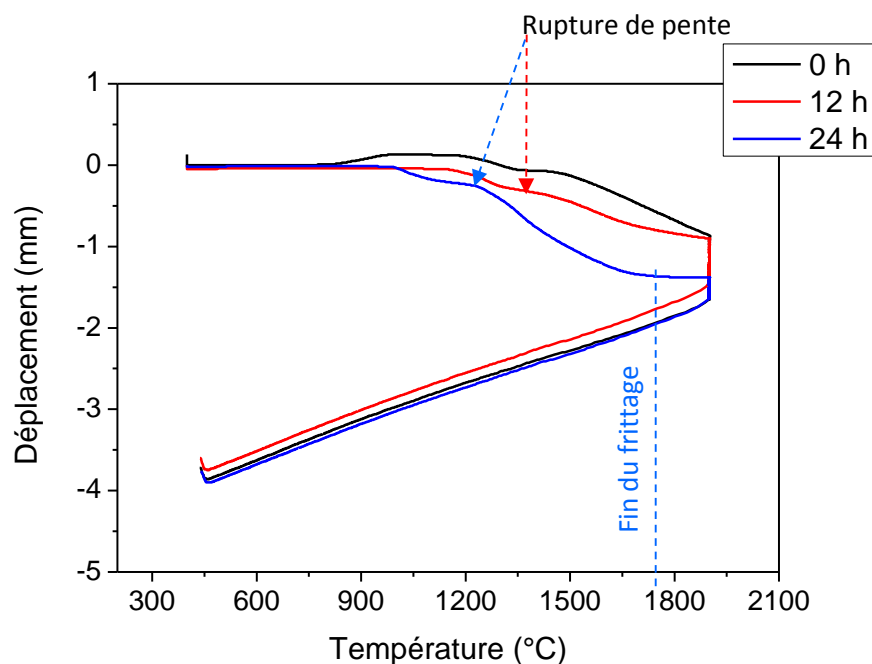


Figure 2-35 : Courbes de déplacement des échantillons frittés à partir des poudres ayant été broyées 12 et 24 h. En complément, le retrait de la poudre non broyée est également indiqué.

Le Tableau 2-8 montre la densité relative et la taille des grains des échantillons frittés à partir des poudres broyées 12 et 24 h comparées à celles de l'échantillon dont la poudre n'a pas été broyée (W-PTA). La densité des échantillons dont la poudre a été broyée est plus faible que la densité de l'échantillon de référence. De plus, la taille des grains après frittage est multipliée par deux entre les échantillons dont la poudre a été broyée 24 h (W-PTA-B_f) et celle dont la poudre est non broyée (W-PTA_r). La taille des grains étant plus importante lorsque la poudre est broyée, la faible densité peut être expliquée par une dédensification. En effet, l'observation des micrographies MEB des échantillons frittés montre la présence de macro-pores intergranulaires. La croissance des grains trop importante limite donc la densification. En effet, le broyage mécanique conduit, à partir de poudres élémentaires, à l'élaboration de poudres micrométriques constituées des composants élémentaires répartis à une échelle nanométrique. L'activation mécanique appliquée à un mélange de poudres augmente l'énergie élastique de déformation dans les grains provoquant ainsi une fragmentation de ceux-ci. Ce phénomène va être à l'origine de la multiplication des surfaces de contact entre les

éléments que l'on désire faire réagir à une échelle nanométrique [Bernard, 1999]. Ainsi, pour des poudres nanométriques commerciales et pour des poudres broyées en laboratoire, le frittage n'est pas concluant. Comme précédemment, il serait utile de définir un cycle de dégazage pour éliminer les oxydes via un frittage sous H_2 .

Temps de broyage (h)	Densité (%)	Taille des grains (μm)
0	89,3 \pm 0,4	2,9 \pm 0,3
12	84,6 \pm 0,9	6,3 \pm 1,1
24	87,7 \pm 0,1	6,5 \pm 0,5

Tableau 2-8 : Densités et tailles des grains en fonction du temps de broyage des échantillons frittés suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide}

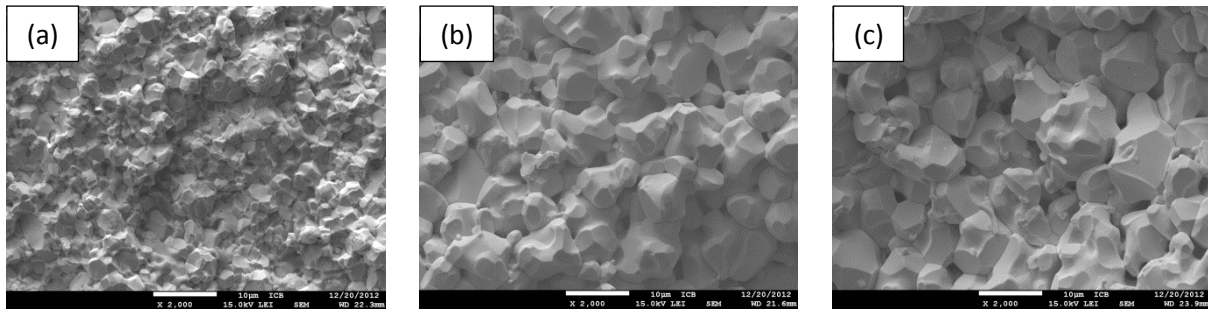


Figure 2-36 : Micrographies MEB des échantillons frittés à partir d'une poudre a été broyée pendant (a) 0h, (b) 12h et (c) 24h

Le broyage de la poudre de tungstène seule n'étant pas suffisant pour abaisser la température de frittage tout en augmentant le taux de densification, le dopage de la poudre de W par un oxyde nanométrique Y_2O_3 est donc étudié.

4.3. L'ajout de dopant : Y_2O_3

Dans la littérature, l'insertion d'une poudre d'oxyde Y_2O_3 nano-dispersé (Y_2O_3 -ODS) a montré son potentiel d'aide à la densification de la poudre de W. En effet, l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3 -ODS) joue le rôle d'activateur des surfaces des grains de tungstène et agit comme inhibiteur de croissance de grains [Ryu, 2003], [Veleva, 2009], [Yar, 2011]. D'après Okamoto *et al.*, le frittage de la poudre W- Y_2O_3 est facilité par la fusion locale d'un composé eutectique qui se forme à 1520 °C entre le W et Y [Okamoto, 2000]. Avettand-Fènoël et al. ont montré que l'yttrium agit comme un piège à oxygène [Avettand-Fènoël, 2002] comme le montre le diagramme de phase W-Y-O de la Figure 2-37 [Borchardt, 1960]. En effet, ils ont observé la présence d' Y_2O_3 aux joints de grains lors du frittage d'alliage W-Y. Ils ont indiqué que l'yttrium a piégé l'oxygène de la surface des grains de tungstène. De plus, la phase W-Y-O a été observée aux joints de grains du tungstène par Microscopie Electronique à Transmission (MET) [Kim, 2009]. La meilleure résistance à l'oxydation du tungstène dopé par Y_2O_3 à haute température observée par Aguirre *et al.* peut donc être attribuée au piégeage de l'oxygène par l'yttrium [Aguirre, 2009].

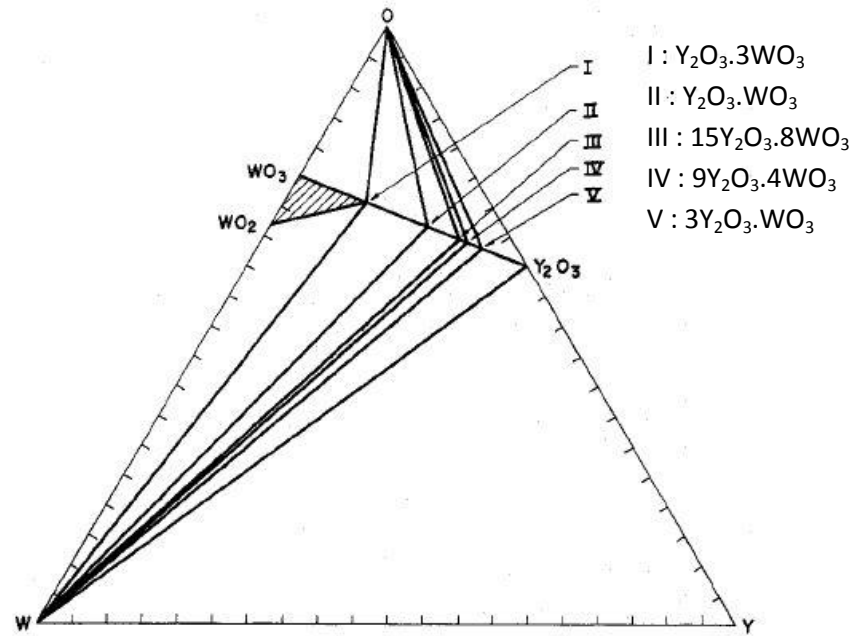


Figure 2-37 : Diagramme de phases W-Y-O [Borchardt, 1960]

Les différentes caractéristiques de la poudre d' Y_2O_3 utilisée dans le cadre de cette étude (Alfa Aesar, APS 30-50 nm et 99,95 % pureté) sont répertoriées à la Figure 2-38. Seule l'espèce Y_2O_3 est présente (Figure 2-38 (a)). La micrographie MET montre des grains de taille nanométrique (Figure 2-38 (b)).

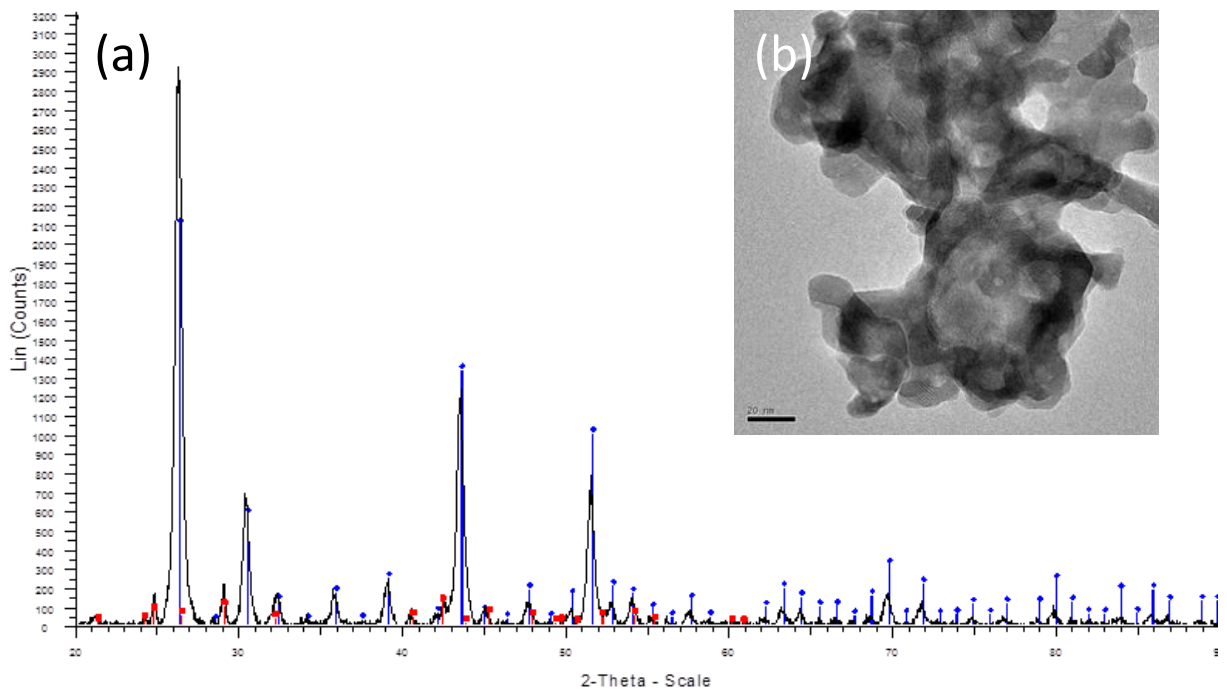


Figure 2-38 : (a) DRX, (b) Image MET de la poudre Y_2O_3

4.3.1. Préparation des mélanges de poudre W+Y₂O₃

La poudre W-PTA a été mélangée pendant 4 h dans un turbula avec une poudre d'oxyde d'yttrium. Cinq concentrations en masse différentes ont été étudiées : 0,1 % ; 0,5 % ; 1 % ; 2 % et 5 %. Les mélanges ont ensuite été broyés à sec pendant 24 h dans le broyeur planétaire de type P4 dans les mêmes jarres que celles qui ont été utilisées pour l'étude de broyage de la poudre W-PTA et dans les mêmes conditions de broyage (250/-50). Dans la suite de l'étude, le tungstène de référence sera la poudre W-PTA-B.

La Figure 2-39 montre la distribution granulométrique des poudres après broyage selon les conditions déterminées précédemment. L'ajout d'Y₂O₃ ainsi que la quantité d'Y₂O₃ n'ont pas d'influence sur la distribution en taille des particules de la poudre. De plus, les poudres possèdent une morphologie similaire (Figure 2-40) et, ce, quelle que soit la concentration en Y₂O₃.

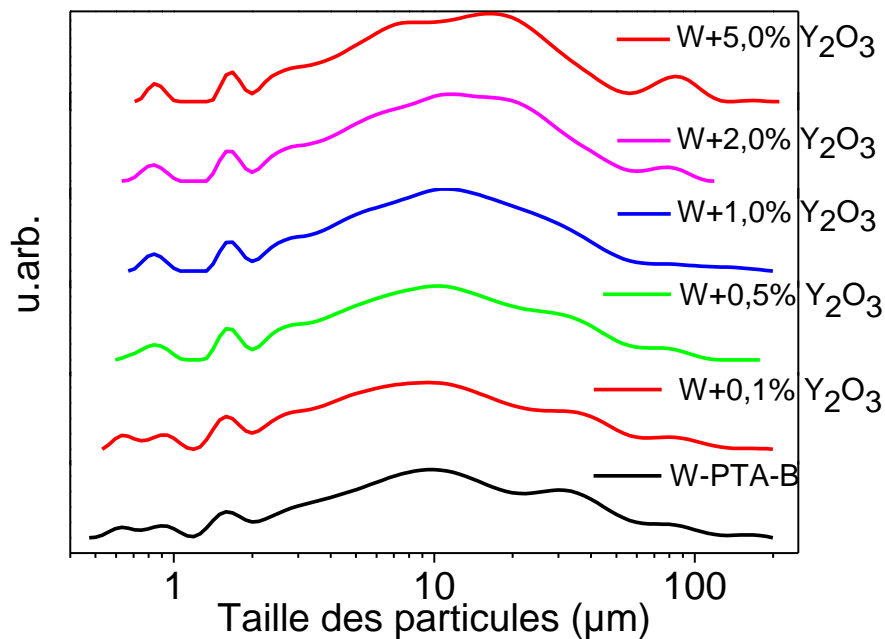


Figure 2-39 : Distributions granulométriques des poudres dopées avec Y₂O₃

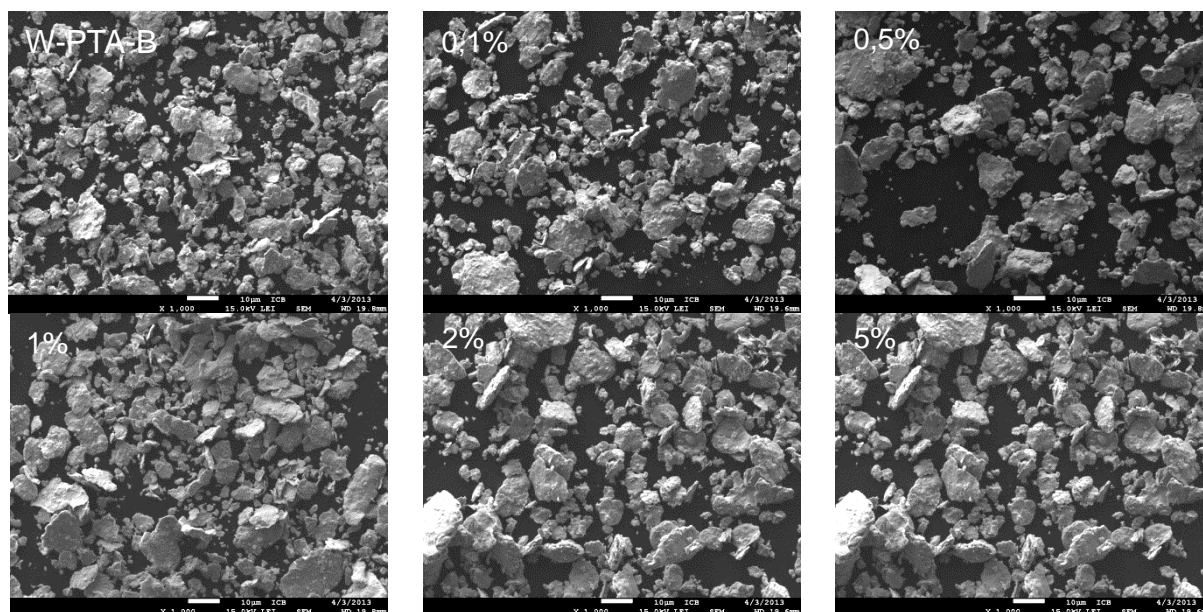


Figure 2-40 : Micrographies MEB des poudres broyées et dopées par des nanoparticules d' Y_2O_3

La Figure 2-41 montre les diffractogrammes des poudres dopées avec Y_2O_3 . Seuls les pics caractéristiques du tungstène sont présents. Les pics caractéristiques d' Y_2O_3 n'étant pas observés, on peut donc conclure que les nanoparticules d' Y_2O_3 sont suffisamment bien dispersées dans la poudre de tungstène. L'autre hypothèse est que la poudre Y_2O_3 -ODS puisse être amorphisée au cours du broyage.

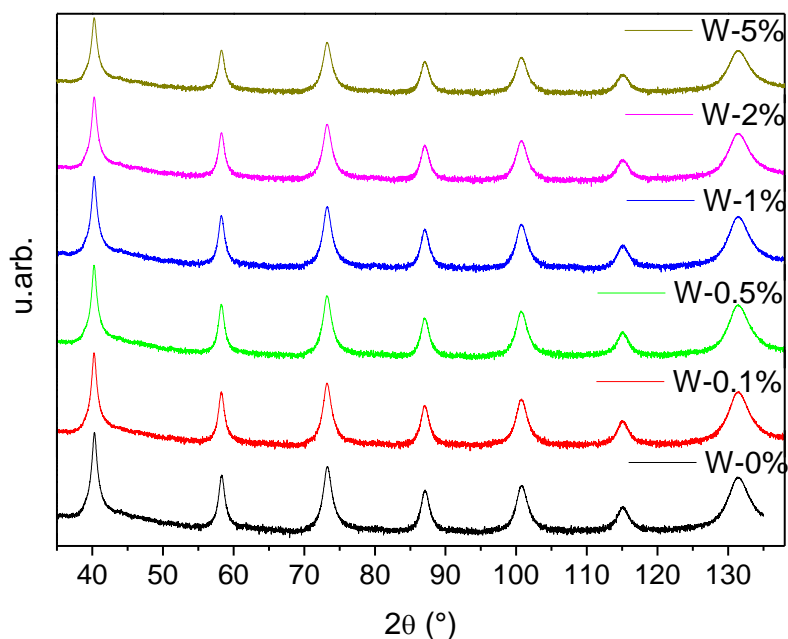


Figure 2-41 : Diffractogrammes des poudres broyées 24 h et dopées par des nanoparticules d' Y_2O_3

La détermination du paramètre de maille, de la taille des cristallites et du taux de microdistorsions a été menée à partir du logiciel MAUD [Lutterotti, 2010]. Ce dernier permet d'ajuster les diffractogrammes de la Figure 2-41. La Figure 2-42 montre l'évolution de ces paramètres en fonction

de la concentration en Y_2O_3 . Trois domaines en fonction de la quantité d' Y_2O_3 ajoutée peuvent être mis en évidence :

- **Domaine I** : Ajout d' Y_2O_3 à la poudre de W-PTA (entre 0 et 0,1 % en masse d' Y_2O_3).

L'insertion de 0,1% en masse d' Y_2O_3 augmente le paramètre de maille, diminue la taille des cristallites ainsi que le taux de microdistorsions par rapport aux paramètres du tungstène pur broyé 24 h (W-PTA-B). L'augmentation du paramètre de maille peut être expliquée par l'insertion d'oxyde d'yttrium dans la maille cristalline du tungstène.

- **Domaine II** : Entre 0,1 et 1 % en masse d' Y_2O_3 .

Le deuxième domaine, entre 0,1 et 1 % en masse d' Y_2O_3 , se caractérise par un paramètre de maille, une taille des cristallites et un taux de microdistorsions constants.

- **Domaine III** : Entre 1 et 5 % en masse d' Y_2O_3 .

Enfin, entre 1 et 5 %, le paramètre de maille diminue alors que le taux de microdistorsions augmente. Ceci pourrait s'expliquer par une accumulation d' Y_2O_3 . Pour ces paramètres étudiés, 1 % d' Y_2O_3 semble être une concentration limite. Ces hypothèses demanderait à être vérifiées par l'observation d'une coupe transversale des grains $W+Y_2O_3$ au Microscope Électronique à Transmission (MET).

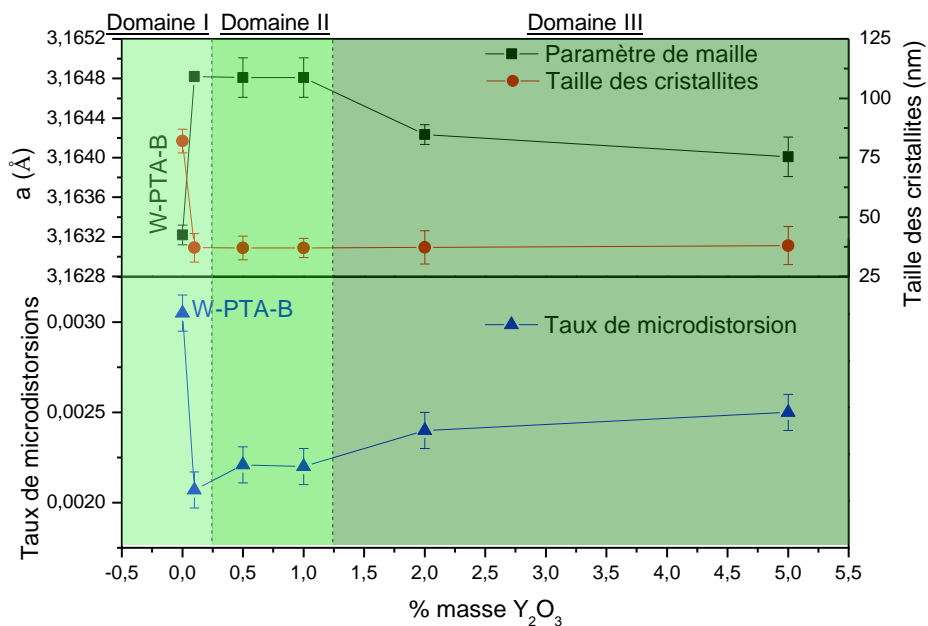


Figure 2-42 : Évolution du paramètre de maille, de la taille des cristallites et du taux de microdistorsions en fonction de la quantité d' Y_2O_3 ajoutée

Le comportement des poudres broyées et dopées par Y_2O_3 semble ainsi être différent suivant la concentration d' Y_2O_3 introduite.

4.3.2. Frittage des poudres dopées

Les mélanges dopés puis broyés pendant 24 h sont frittés suivant les conditions {1800 °C, 10 min, 100 °C/min, 50 MPa, vide}. La Figure 2-43 montre le déplacement des courbes en fonction de la température. Comme cela a été mis en évidence lors de l'étude des poudres en termes de

paramètres de maille, tailles des cristallites et taux de microdistorsions, trois domaines peuvent être identifiés.

- L'insertion de 0,1 % en masse d' Y_2O_3 permet de diminuer la température de début de frittage de 1200 °C à 900 °C. Le frittage s'effectue toujours en deux étapes avec une rupture de pente.
- Entre 0,1 % et 1 % en masse d' Y_2O_3 , le frittage s'effectue en deux étapes avec une diminution de la température de rupture de pente.
- A partir de 2 % en masse d' Y_2O_3 , le frittage s'effectue en une seule étape avec une température de début de frittage à 1200 °C. Cette figure montre également que la vitesse du déplacement est plus élevée lorsque la quantité en Y_2O_3 est supérieure à 2 % en masse.

Le changement de comportement au frittage évolue de la même façon que le changement de comportement microstructural de la poudre avant frittage.

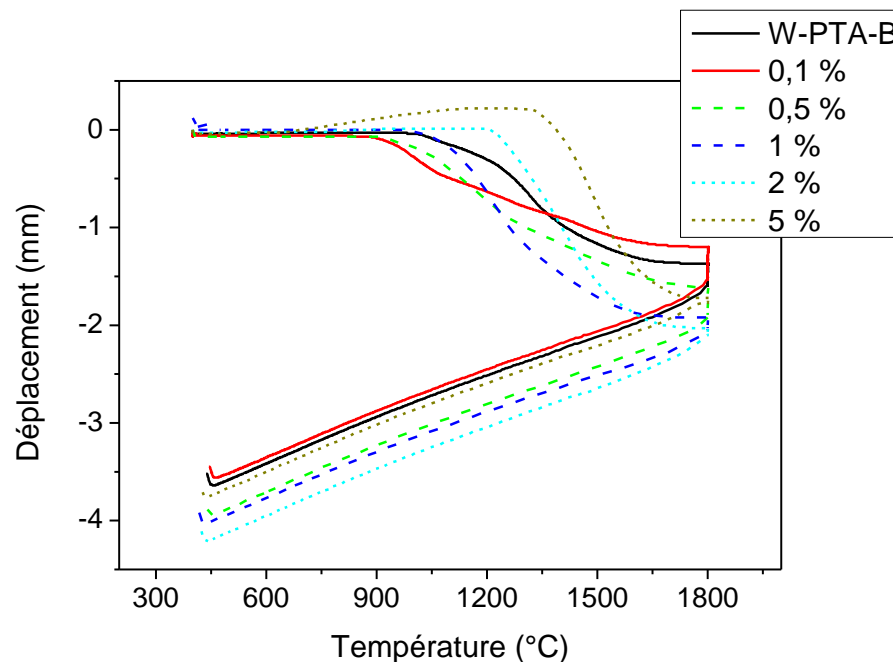


Figure 2-43 : Courbes de déplacement des échantillons frittés à partir des poudres de tungstène broyées et dopées

Les densités relatives des échantillons dopés par Y_2O_3 sont représentées sur la Figure 2-44. Plus la quantité en Y_2O_3 augmente, plus la densité relative du matériau augmente. A partir de W+2 % Y_2O_3 , la densité relative est supérieure aux spécifications établies pour ITER matérialisées par la ligne en pointillée. Cet échantillon sera noté W-PTA-2 %-B_f dans la suite de l'étude.

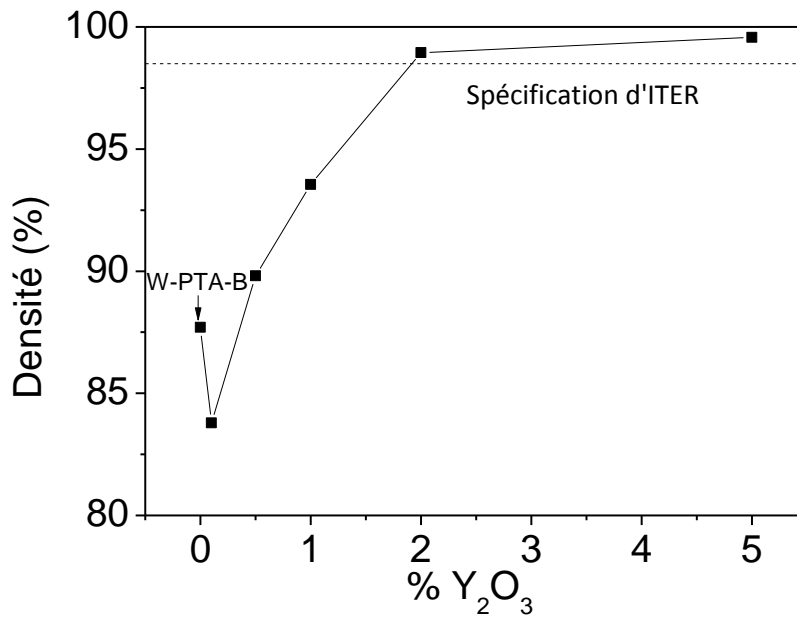
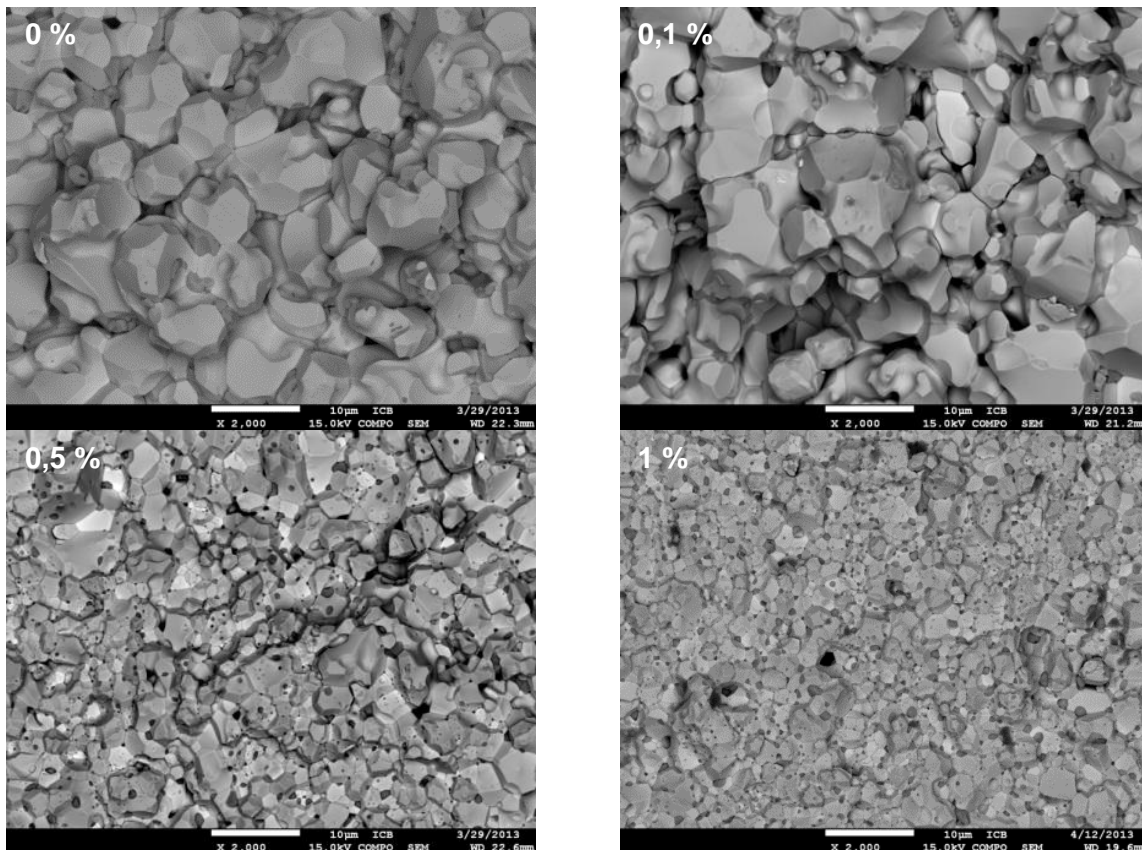


Figure 2-44 : Évolution de la densité relative en fonction du pourcentage en masse d' Y_2O_3 ajouté à la poudre de W-PTA

Les faciès de rupture des échantillons frittés sont présentés sur la Figure 2-45. Entre 0 et 0,1 %, des gros grains facettés de la même forme sont observés. Entre 0,1 et 1 %, la structure des grains de tungstène reste identique. De plus, les grains d' Y_2O_3 peuvent être observés aux joints de grains du tungstène. Enfin, à partir de 2 % en masse d' Y_2O_3 , une structure lamellaire des grains de tungstène et d' Y_2O_3 perpendiculaire au sens de compression des pistons est observée.



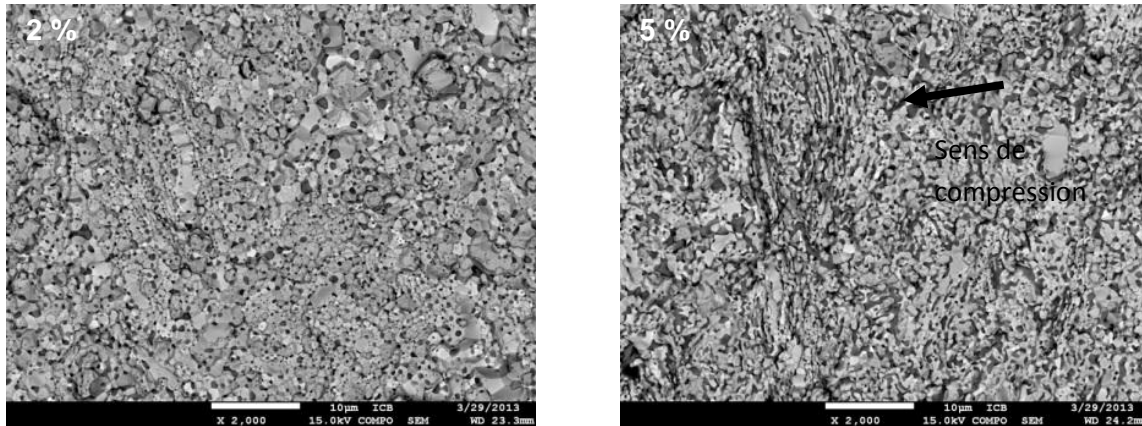


Figure 2-45 : Micrographies MEB des échantillons frittés dopés par Y_2O_3

A partir des micrographies des faciès de rupture, la taille des grains moyenne peut être déterminée en fonction de la concentration en masse d' Y_2O_3 . (Figure 2-46). La taille des grains diminue lorsque la concentration en masse d' Y_2O_3 augmente. Le rôle d'inhibiteurs de la croissance de grains de W en présence d' Y_2O_3 est donc vérifié.

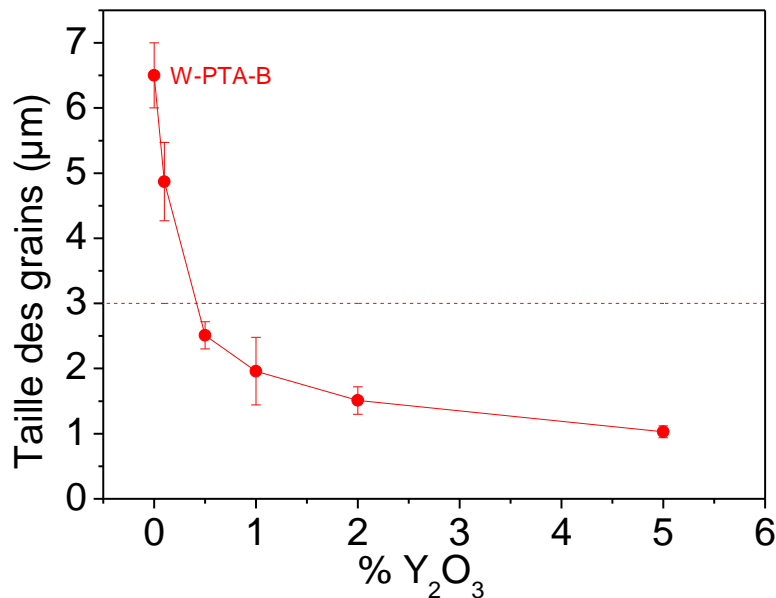


Figure 2-46 : Evolution de la taille des grains en fonction du pourcentage d' Y_2O_3 ajouté à la poudre W-PTA

Le cycle de frittage à 1800 °C pendant 10 min sous 50 MPa permet d'atteindre une densité voisine de 99 % lorsque la poudre de tungstène qui contient 2 % en masse d' Y_2O_3 est broyée pendant 24 h. Ce matériau semble donc être le meilleur compromis entre une densité élevée et une taille de grains de l'ordre du micron. L'observation des faciès de rupture a montré qu' Y_2O_3 se distribue aux joints de grains et agit comme un inhibiteur de croissance de grains [Veleva, 2009]. L'évolution microstructurale de la poudre broyée et après frittage peut être divisée en trois domaines différents suivant la quantité d' Y_2O_3 ajoutée. L'observation d'une phase eutectique entre W, Y et O, lors du frittage, pourrait expliquer ce changement de comportement microstructural.

4.4. Conclusions

Le frittage de la poudre de tungstène Eurotungstène a montré la possibilité de diminuer la température de frittage de 1900 °C à 1550 °C grâce à une taille de grain submicronique. Néanmoins, la densité relative de l'échantillon (90 %) est plus faible que la densité relative du W-PTA (95,5 %). La modification microstructurale de la poudre W-PTA par un broyage mécanique à haute énergie pendant 24 h a permis de diminuer la taille des grains. Le broyage de la poudre n'a pas permis d'augmenter la densité de l'échantillon mais le broyage permet de diminuer la température de frittage de 1900 °C à 1800 °C. La poudre W-PTA a été mélangée avec différentes concentrations (0,1-5 % en masse) d'un oxyde de terre rare (Y_2O_3) puis le mélange a été broyé pendant 24 h. Les mélanges ont été frittés à 1800 °C sous 50 MPa de pression pendant 10 min. Pour une concentration supérieure à 2 % en masse d' Y_2O_3 , la densité relative est supérieure à 98,5 %. De plus, l'ajout d' Y_2O_3 qui limite le grossissement des grains augmente de façon significative la dureté du matériau. Afin de déterminer la performance du tungstène fritté W-PTA_f par SPS et le tungstène dopé par Y_2O_3 (W-PTA-2 %-B_f), des tests de résistance en fatigue ont été menés.

5. Détermination des propriétés thermomécaniques des échantillons de tungstène frittés

5.1. Mesure de dureté

5.1.1. Mesure de dureté du tungstène pur

L'effet de la taille des grains et de la porosité sur la dureté des échantillons de tungstène est étudié. Douze pointés de mesures de dureté Vickers sont effectués sur chaque échantillon fritté de tungstène pur. La charge appliquée pour chacun des pointés est de 30 kg pendant 15 s. Le modèle le plus classique qui permet de décrire le comportement de la dureté en fonction de la taille des grains est la relation de Hall-Petch [Hall, 1951]. La relation est rappelée par l'Équation 2-1 :

$$HV = a + \frac{b}{\sqrt{d_{\text{grain}}}} \quad \text{Équation 2-1}$$

Où HV est la dureté Vickers, a et b des coefficients spécifiques aux matériaux et d_{grain} la taille des grains de tungstène. Lassner *et al.* ont pu déterminer que les coefficients a et b pour le tungstène sont respectivement 3,432 GPa et $10 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ [Lassner, 1999].

La Figure 2-47 montre l'évolution de la dureté en fonction de la taille des grains. La ligne rouge correspond à l'ajustement de l'équation de Hall-Petch. Dans ce cas, a est égal à $6,52 \pm 0,67$ GPa et b est égal à $-7,81 \pm 1,11 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$. Le coefficient b ne pouvant être négatif, il apparaît que la relation de Hall-Petch ne peut pas être appliquée pour des échantillons poreux puisque la relation de Hall-Petch considère des échantillons denses.

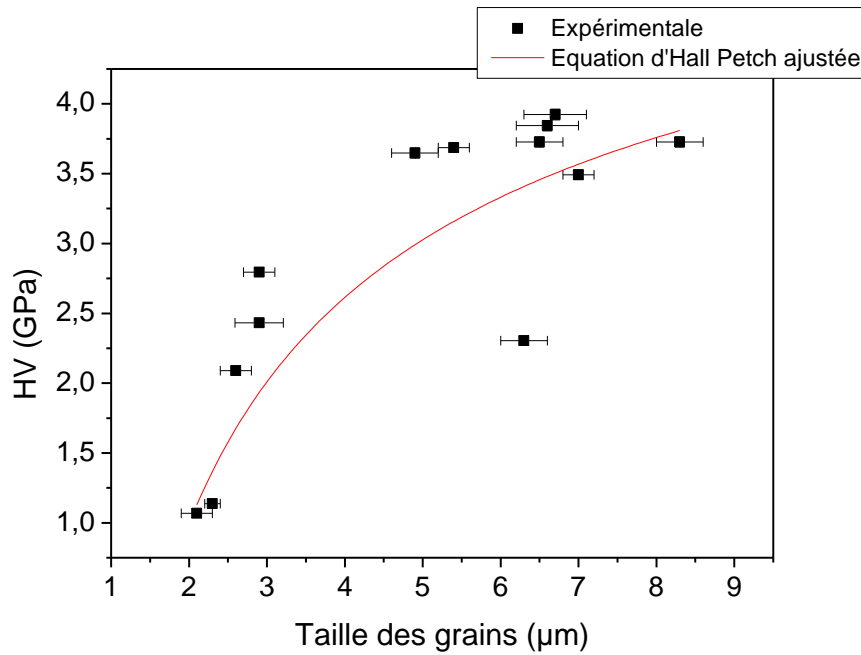


Figure 2-47 : Dureté en fonction de la taille des grains du tungstène

De par ses propriétés réfractaires, sa fragilité et son comportement mécanique, le tungstène peut être assimilé à une céramique. Hoepfner *et al.* ont décrit le comportement de la dureté d'une céramique en fonction de sa porosité grâce au modèle MSA (Minimum Solid Area) qui a été proposé par Rice [Hoepfner, 2003], [Rice, 1996] (l'Équation 2-2).

$$HV = H_0 \exp(-b \times P) \quad \text{Équation 2-2}$$

Où HV est la dureté en GPa, b est un coefficient caractéristique du matériau et P la quantité volumique de pores. L'équation 2-2 peut s'écrire également sous la forme :

$$HV = H_0 \exp\left(-b \times \left(1 - \frac{d}{100}\right)\right) \quad \text{Équation 2-3}$$

Où d est la densité relative. L'ajustement des paramètres de l'Équation 2-3 par rapport aux données expérimentales permet d'obtenir H_0 et b . Le Tableau 2-9 résume la valeur de chacun des paramètres après ajustement. Compte tenu de la valeur de R^2 , l'équation 2-3 ajuste correctement la relation associant la dureté et la densité des échantillons.

Paramètres	Valeur après ajustement
H_0	4,88±0,29 GPa
b	4,74±0,38
R^2	0,943

Tableau 2-9 : Paramètres affinés de l'Équation 2-3

La Figure 2-48 montre l'évolution de la dureté en fonction de la densité relative d'un tungstène fritté. La dureté de l'échantillon de tungstène augmente en fonction de la densité relative.

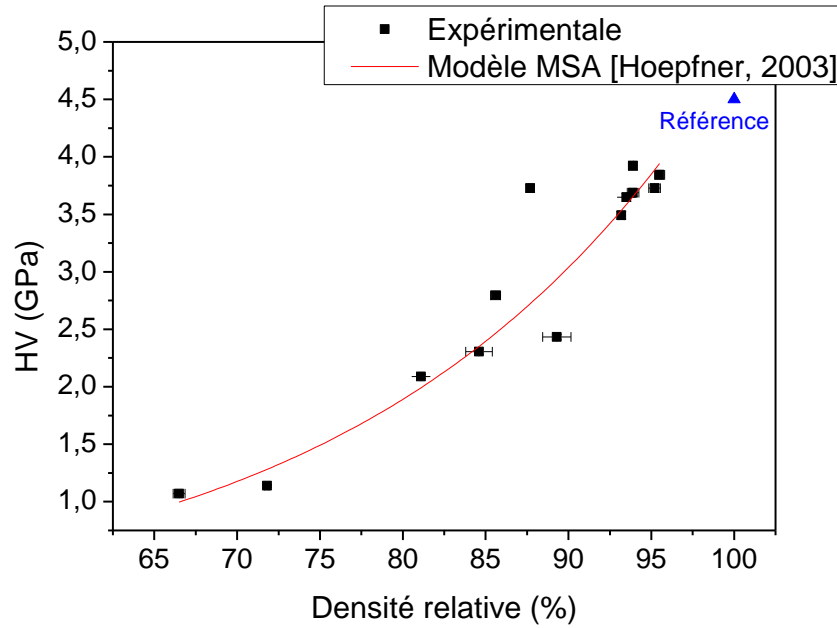


Figure 2-48 : Dureté en fonction de la densité relative du tungstène pur

Le modèle MSA permet de décrire le comportement de la dureté du tungstène fritté par SPS en fonction de la densité. L'étude de la dureté du tungstène en fonction de la densité relative a montré que les propriétés mécaniques tungstène fritté sont dépendantes de la densité. Afin d'atteindre une densité maximale, les phénomènes pouvant modifier la densification d'une poudre vont être étudiés par la suite.

5.1.2. Mesure de dureté W+Y₂O₃

L'étude de la dureté du tungstène PTA pur a montré que les propriétés mécaniques du matériau sont dépendantes de la porosité. Des mesures de dureté sont également menées sur les échantillons frittés et dopés par Y₂O₃. Pour cela, dix pointés de mesure de dureté Vickers sont effectués sur chaque échantillon fritté. Pour cela la charge appliquée pour chacun des pointés est de 30 kg pendant 15 s.

La Figure 2-49 montre l'évolution de la dureté du tungstène dopé pour les différentes concentrations en masse d'Y₂O₃ en fonction de la densité de l'échantillon. Pour information, les duretés et les densités relatives des frittés W-PTA et W-PTA-B sont reportées dans cette figure. Plus la quantité d'Y₂O₃ augmente, plus la dureté augmente. La dureté de l'échantillon contenant 0,1 % en masse d'Y₂O₃ est plus faible que celle de l'échantillon W-PTA-B_f et W-PTA_f. En effet, la densité de l'échantillon est plus faible que la densité du W-PTA_f.

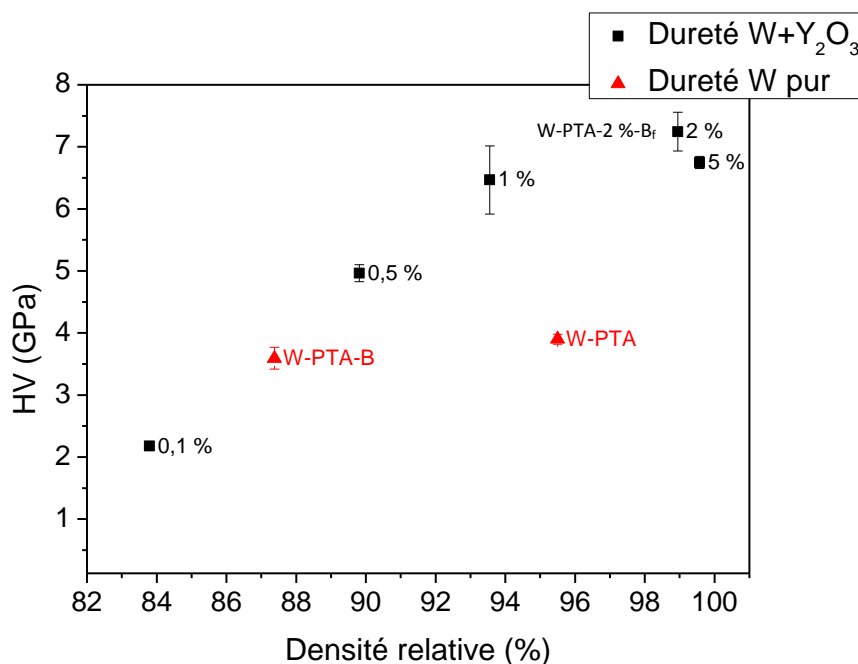


Figure 2-49 : Évolution de la dureté en fonction de la densité relative de différents frittés de W-PTA

5.2. Détermination de la résistance en fatigue thermique

5.2.1. Principe

Les paramètres de choc thermique permettent de les assimiler à des événements énergétiques de type ELMs (Edge Localized Modes). Les ELMs sont des événements énergétiques qui peuvent se produire en opération dans un tokamak [Suttrop, 1999]. Ces événements peuvent être simulés par un flux thermique généré par une pénétration d'électrons. Les échantillons sont placés dans l'installation Judith I au Forschungszentrum à Juelich en Allemagne (Figure 2-50). L'échantillon est disposé dans une enceinte à vide sur un porte-échantillon chauffant. La température de l'échantillon, appelée également température de base, influence les dégâts de l'échantillon. La température de base influence le comportement aux chocs thermiques de deux manières [Pintsuk 2012]. Tout d'abord, une température de base élevée influe sur la dégradation, la fissuration et la fusion du

matériau. Pour comprendre l'influence d'une température de base plus élevée, il faut bien comprendre le comportement du matériau et la résistance à la traction du tungstène pur ou allié [Pintsuk, 2010]. La formation des fissures peut être évitée lorsque le chauffage du matériau est au-dessus d'un certain seuil [Pintsuk, 2010], [Pintsuk, 2013], [Garkusha, 2009], [Hirai, 2009]. Ce seuil de température est lié à la DBTT mais n'est pas identique à celle-ci. La température de la surface de l'échantillon est contrôlée par une caméra infrarouge. L'analyse post-mortem a été effectuée par l'observation de la surface chargée ainsi que du profil de l'échantillon par MEB.

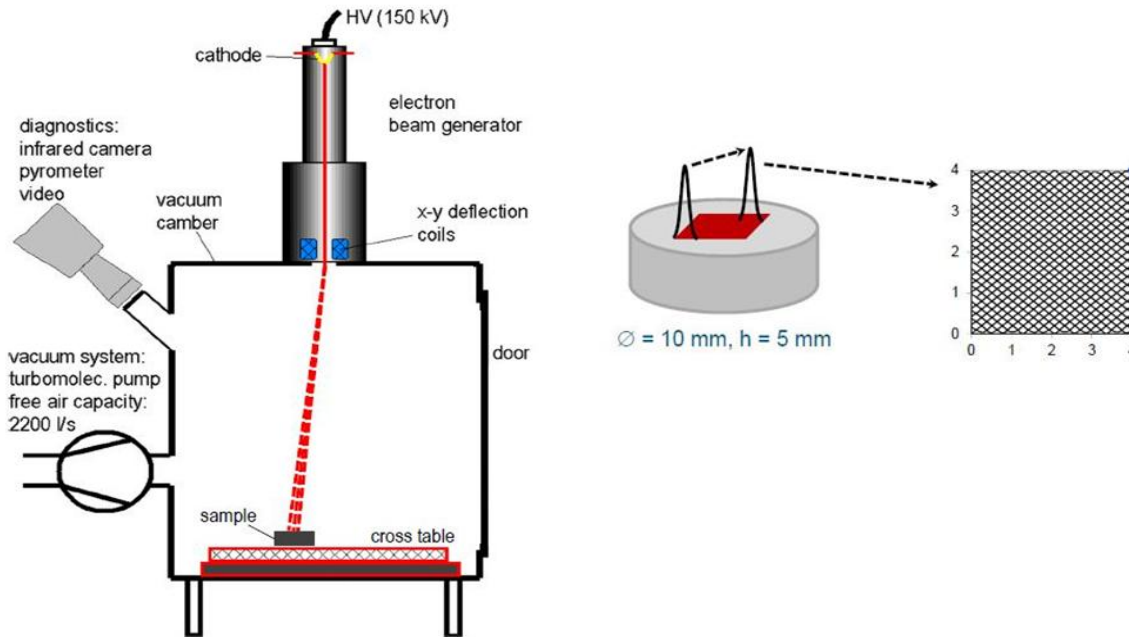


Figure 2-50 : Représentation schématique du dispositif expérimental de l'installation Judith I [Pinstuk, 2012]

5.2.2. Comportement des échantillons sous des événements énergétiques

L'échantillon de tungstène fritté W-PTA_f, a été soumis à un chargement énergétique. Les paramètres du test sont une durée d'impulsion de 1 ms, une température de base supérieure à 700 °C et une puissance absorbée de 0,38 GW/m². Ce chargement thermique est appliqué au W-PTA_f. L'état du W-PTA est comparé à l'état d'un échantillon de référence préparé par Powder Injection Molding (PIM), noté W-ref, qui sert de référence [Pintsuk, 2013b]. Le W-PTA-2 %-B_f a quant à lui été soumis à un chargement thermique d'une durée de 1 ms, à une puissance de 0,38 GW.m⁻² et à une température de 1000 °C. Le Tableau 2-10 résume les conditions opératoires appliquées aux différents échantillons.

Matériaux	#	T (°C)	P _{abs} (GW/m ²)	Δt (ms)	E _{abs} (MJ/m ²)	# tir
W-PTA _f	A	700	0,38	1	0,38	1000
W-ref	A	700	0,38	1	0,38	1000
W+2% Y ₂ O ₃	B	1000	0,38	1	0,38	1000

Tableau 2-10 : Liste des matériaux testés en fonction des conditions des chargements thermiques

La Figure 2-51 (a) montre la surface du W-PTA_f après le chargement A. Des fissures dues à la fatigue thermique du matériau apparaissent à la surface de l'échantillon. La source du réseau de fissures dans le matériau est identifiée comme étant due à la fatigue thermique car les fissures suivent les joints de grains du matériau. La Figure 2-51 (a) permet également d'observer une augmentation de la rugosité de la surface de l'échantillon. La Figure 2-51 (b) montre la surface du W-ref après le chargement A. Un réseau de fissures dû à la fatigue thermique du matériau est également observé. La surface, après sollicitation thermique, du W-PTA_f et W-ref est similaire [Pintsuk, 2012]. Ce type de modification est également observable pour des matériaux à faible résistance thermique. Ceci semble montrer que la densité (≈95,5 %) n'influe pas sur les modifications de surfaces occasionnées par des événements énergétiques. La Figure 2-51 (c) montre la surface de l'échantillon W+2% Y₂O₃ ayant subi le chargement B. Un réseau de fissures apparaît également à la surface de l'échantillon. Les fissures sont plus fines et plus rectilignes que pour les matériaux précédents, ce qui indique un comportement sous flux thermique différent dû à l'ajout d'Y₂O₃. Des fissures fines et rectilignes sont des fissures caractéristiques du mode de rupture fragile [Gludovatz, 2010]. La rugosité de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f est plus faible, ce qui peut être également lié à une température de base (1000 °C) plus importante et à l'ajout d'Y₂O₃, qui induit une microstructure plus fine.

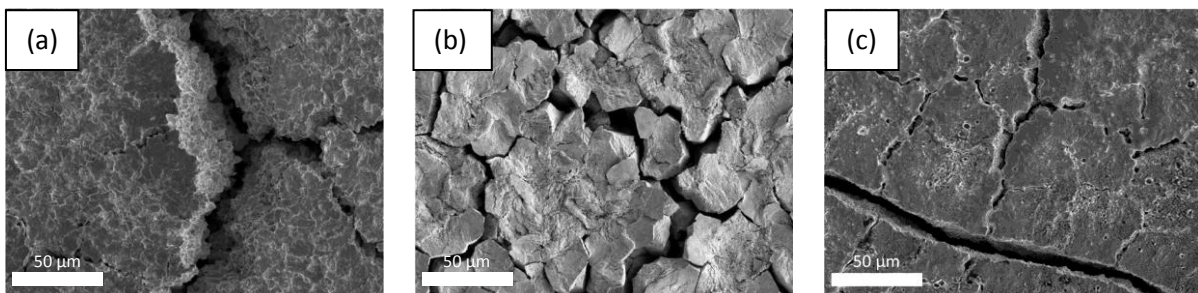


Figure 2-51 : Micrographies MEB de la surface de (a) W-PTA et (b) W-ref qui ont subi le chargement A et (c) W-PTA-2 %-B_f qui a subi le chargement B

La Figure 2-52 (a) montre la coupe transversale de l'échantillon W-PTA_f. Des fissures d'une profondeur de 60 μm sont observées. Ces fissures peu profondes sont caractéristiques de fissures dues à la fatigue thermique du matériau. Les fissures de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f (Figure 2-52 (b)) sont plus profondes (≈400 μm) et plus fines. Ces fissures sont caractéristiques de fissures dues à une fragilité du matériau.

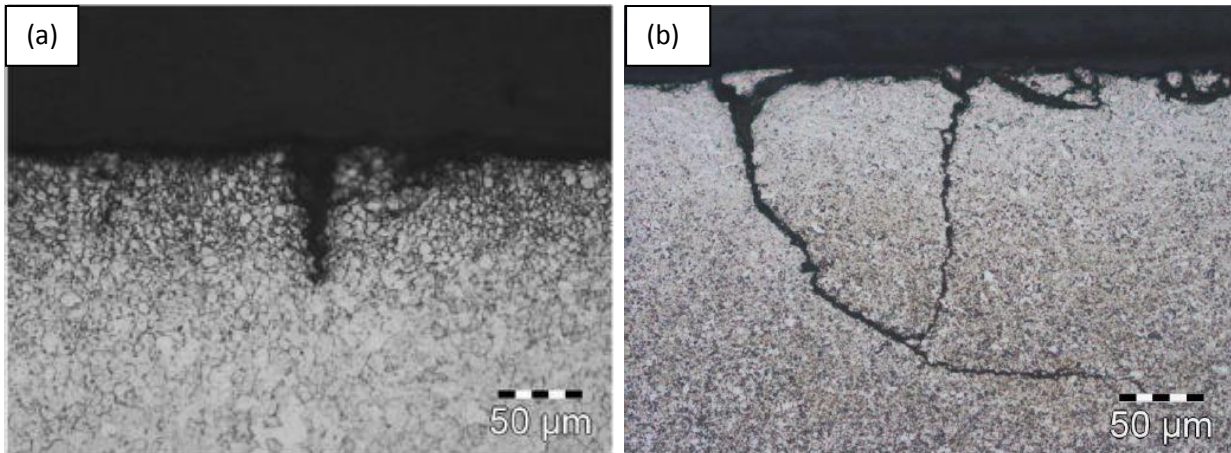


Figure 2-52 : Micrographie MEB de la coupe transversale de (a) W-PTA_f et (b) W W-PTA-2 %-B_f

La résistance du W-PTA_f et du W-PTA-2 %-B_f sous un chargement thermique a été déterminée en observant les fissures qui apparaissent à la surface des échantillons. Ces résultats ont été comparés à un échantillon de tungstène préparé par PIM qui a subi le même chargement mais à une température de base différente. Malgré une densité plus faible, le comportement du tungstène préparé par frittage SPS a une résistance thermique équivalente à celle des tungstènes préparés par PIM. L'ajout d'Y₂O₃ au tungstène entraîne un changement de comportement sous chargement thermique. Les fissures sont plus fines et plus profondes.

Le W-PTA-2 %-B_f montre une fragilité importante en comparaison des échantillons W-PTA_f et du W-ref ne contenant pas d'oxyde d'yttrium.

5.2.3. Comportement des échantillons sous des événements hautement énergétiques

Malgré sa fragilité le W-PTA-2 %-B_f a été tout de même testé, pour information, sous des événements énergétiques plus extrêmes. Le W-ref a également été soumis à ce type de chargement. Le Tableau 2-11 liste les paramètres de ce chargement thermique [Pintsuk, 2013b] que les échantillons ont subis. Les paramètres sont : une durée d'impulsion de 5 ms, la température de base supérieure à 1000 °C et la puissance absorbée de 1,13 GW/m².

Matériaux	#	T (°C)	P _{abs} (GW/m ²)	Δt (ms)	E _{abs} (MJ/m ²)	# tir
W-PTA-2 %-B _f	C	1000	1,13	5	5,67	100
W-ref	C	1000	1,13	5	5,67	100

Tableau 2-11 : Liste des matériaux testés en fonction des conditions représentatives d'une disruption

Les Figures 2-53 (a) et (b) montrent respectivement la surface de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f et celle de l'échantillon W-ref après le chargement thermique C. De larges fissures et des bulles de recristallisation apparaissent à la surface. Après le chargement C, l'échantillon W-PTA-2 %-B_f est détruit. De larges et nombreuses fissures apparaissent à la surface de l'échantillon.

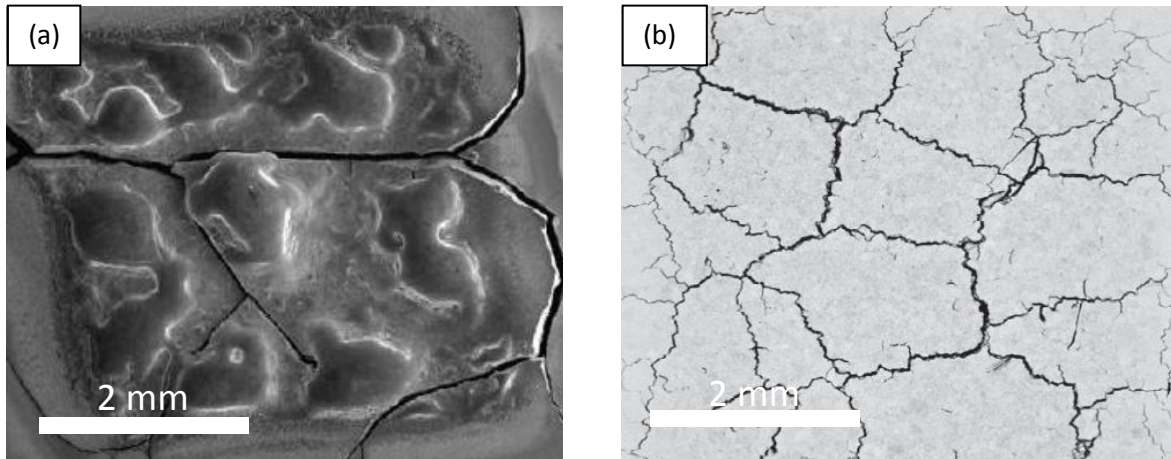


Figure 2-53 : Micrographies MEB de la surface de (a) W W-PTA-2 %-B_f et (b) W-ref [Pintsuk, 2013b] qui ont subi le chargement C

La Figure 2-54 (a) montre la coupe transversale de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f. De larges fissures d'une profondeur de plusieurs millimètres sont observées. Ces fissures de plusieurs millimètres de profondeur indiquent une destruction complète du matériau dont la cohésion est insuffisante. La Figure 2-54 (b) montre la coupe transversale de l'échantillon W-ref après le chargement thermique C. Une légère recrystallisation des grains de tungstène peut être observée. La taille des grains recrystallisés ($\approx 0,45$ mm) est quatre fois plus importante que la taille des grains non recrystallisés ($\approx 0,12$ mm).

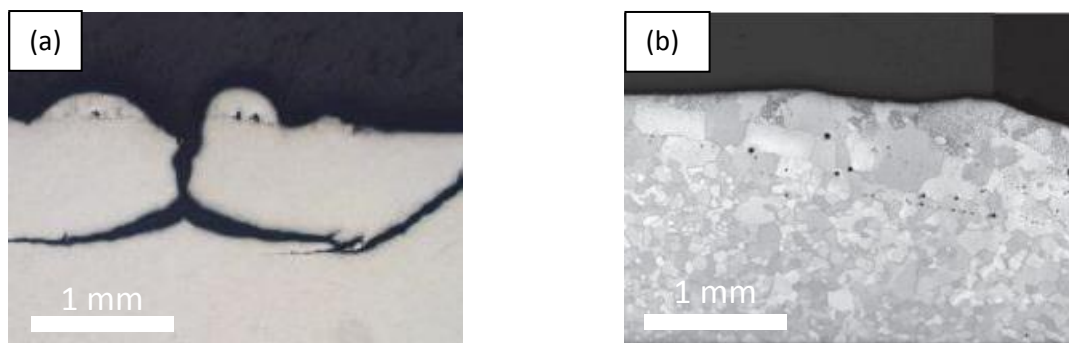


Figure 2-54 : Micrographies MEB de la coupe transversale des échantillons (a) W-PTA-2 %-B_f et (b) W-ref qui ont subi le chargement thermique C

Après une attaque chimique de la coupe transversale de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f, les grains composant la bulle de fusion sont observés. La Figure 2-55 montre que cette bulle de fusion est composée de grains d'une taille de 0,15 mm. La taille des grains non recrystallisés étant d'environ 1,5 μm , la taille des grains a été multipliée par 100. La fusion est donc favorisée par la présence d' Y_2O_3 . En effet, Le diagramme de phase entre WO_3 - Y_2O_3 (Figure 2-56) montre une phase eutectique à 1150 $^\circ\text{C}$, ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$), qui peut expliquer la fusion du matériau lors du chargement thermique.



Figure 2-55 : Micrographie MEB de la coupe transversale de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f ayant subi le chargement C

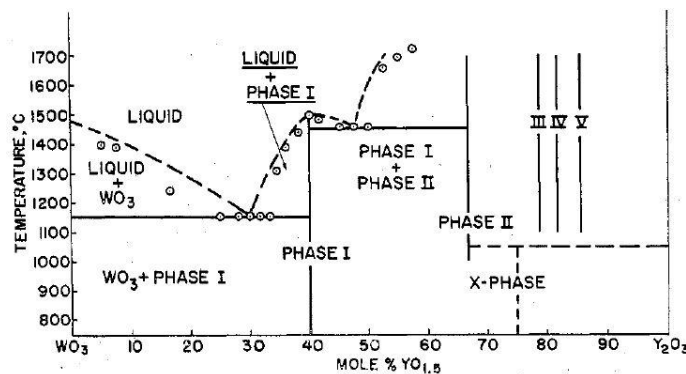


Figure 2-56 : Diagramme de phase WO_3 - Y_2O_3 [Borchardt, 1960]

Au regard de la modification de surface de l'échantillon W-PTA-2 %-B_f et de son comportement fragile, ce matériau montre un comportement incompatible avec une utilisation comme matériau d'armure. Dans la suite de ce travail, seul le W-PTA sera utilisé pour la mise en œuvre des FGMs.

6. Conclusion du chapitre

De par ses caractéristiques chimiques, le choix de la poudre de tungstène s'est porté sur un tungstène fourni par la société PTA. Cette poudre peut être produite de façon industrielle ayant une pureté de 99,96 %. Cette poudre présente une taille de grains hétérogène ($4-5 \pm 3 \mu\text{m}$).

Afin de réaliser un cofrittage W-Cu, il faut utiliser une température de frittage du tungstène proche de la température de fusion du cuivre. L'objectif de ce chapitre est donc de réussir à densifier la poudre de tungstène à une température inférieure à la température de fusion du cuivre, tout en conservant une microstructure fine.

Afin de faciliter la reproductibilité du frittage de la poudre W-PTA, un protocole de préparation et de caractérisation a été mis au point. Les conditions de frittage SPS de la poudre W-PTA sont : {1900 °C, 10 min, 100 °C/min, 100 MPa, vide}. La densité relative de l'échantillon fritté est de 95,5 %, ce qui est inférieur à la valeur recommandée par ITER (98,5 %). La taille des grains est d'environ 6,3 μm . La dépendance de la dureté Vickers par rapport à la densité relative de l'échantillon de

tungstène a été montrée. En effet, plus la densité augmente, plus la dureté Vickers est importante. Cette dépendance a pu être décrite par le modèle MSA. Enfin, trois phénomènes pouvant limiter la densification des poudres ont été étudiés :

- (i) Le frittage différentiel dû à une taille des grains hétérogène,
- (ii) la présence d'oxyde à la surface des grains de poudre de tungstène et,
- (iii) la carburation du tungstène lors du frittage.

Afin d'augmenter la densité du tungstène, l'effet du temps de broyage sur la densité et la température de frittage a été étudié. Un broyage de 24 h a permis d'obtenir une densité 1 % supérieure à la densité de la poudre non broyée et a permis de diminuer la température de frittage de 100 °C, ce qui n'est toujours pas satisfaisant. L'effet du dopage par un oxyde micrométrique nanostructuré (Y_2O_3) a été étudié. Pour une concentration d' Y_2O_3 de 2 % en masse, une densité du tungstène de 99,2 % a été obtenue et est supérieure à la spécification d'ITER et, ce, pour une température de frittage de 1700 °C.

L'étude du tungstène pur mis en forme par différents procédés (SPS, PIM) et du $W+2\% Y_2O_3$ sous un chargement thermique équivalent à des ELMs a montré que le tungstène pur fritté a un comportement équivalent à un tungstène préparé par PIM (Powder Injection Molding). De plus, l'ajout d' Y_2O_3 au tungstène modifie le comportement du matériau. L'ajout d' Y_2O_3 rend le matériau plus fragile. Un chargement thermique hautement énergétique sur l'échantillon de $W+2\% Y_2O_3$ a été appliqué. A de telles températures, des bulles de recristallisation et de larges fissures sont apparues à la surface et dans le matériau. Ces bulles de recristallisation sont dues à la formation de la phase $Y_2O_3 \cdot 3WO_3$ à 1150 °C. Ainsi, c'est le tungstène pur (W-PTA) qui sera utilisé pour la réalisation des FGMs@W/CuCrZr.

Malgré les différentes tentatives, l'objectif n'a pas été atteint. Par conséquent, les résultats de ce chapitre ont montré qu'il était difficile d'envisager un cofrittage

Chapitre 3

Le Matériau à Gradient de Fonction comme couche de compliance

Afin de fabriquer un Composant Face au Plasma (CFP) avec une géométrie monobloc par le procédé de frittage flash (SPS), deux aspects sont à étudier. Le premier point consiste à définir les conditions d'élaboration du matériau en vue d'un assemblage. Cette étape comprend la caractérisation du matériau et l'assemblage élaborés par frittage SPS. Le deuxième est le développement technologique du frittage SPS pour aboutir à la forme finale du CFP choisi. Il a été choisi de focaliser notre étude sur le matériau et l'assemblage élaborés par frittage SPS. Ainsi, les études porteront sur une géométrie plane. Les différentes possibilités de mise en forme expérimentale d'un Matériau à Gradient de propriétés Fonctionnelles du tungstène vers le cuivre (MGF@W/Cu) par métallurgie des poudres comme couche de compliance d'un composant face au plasma de géométrie plane sont présentées. Indépendamment de la technique de mise en forme, les différents types de liaisons chimiques ou mécaniques permettant la formation des interfaces sont décrits.

Des calculs par éléments finis, simulant les conditions opérationnelles d'ITER, sont réalisés afin de déterminer l'effet sur les performances thermomécaniques des couches intercalaires de compositions chimiques différentes en tungstène et en cuivre. Les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux W_xCu_{1-x} ont été calculées à partir d'une loi de mélange. Les épaisseurs et les concentrations de ces couches intercalaires sont optimisées au regard de critères thermomécaniques de conception.

La composition chimique des poudres W_xCu_{1-x} ainsi choisies sont commandées auprès d'un fournisseur industriel. La granulométrie et la composition chimique de ces mélanges sont mesurées. Enfin, la température de frittage (950-1050 °C) et la pression de frittage (50-100 MPa) sont optimisées afin d'obtenir la densité relative la plus élevée possible sans que le cuivre ne fonde.

Les propriétés thermiques et mécaniques de mélanges frittés sont mesurées. La conductivité thermique est mesurée par la méthode "lampe flash" et les propriétés mécaniques sont déterminées via des essais de traction. L'effet de la densité relative sur ces propriétés est mis en évidence. Les propriétés thermomécaniques des échantillons sont renseignées dans le logiciel de MEF afin d'étudier le comportement thermique du composant.

1. Mise en forme d'un Matériau à Gradient de Fonction entre le W et le Cu

1.1. Différents types de MGF

Un MGF est un matériau dont les propriétés physiques évoluent selon une variation spatiale progressive de la composition ou de la microstructure. Dans cette étude, le MGF est considéré comme une couche de compliance entre le matériau d'armure (W) et le matériau de structure (CuCrZr). Sa mise en forme par la métallurgie des poudres reste un verrou technologique. Trois méthodes de mise en forme ont été envisagées pour assembler le tungstène et le CuCrZr avec un MGF suivant la géométrie plane :

- le cofrittage,
- l'assemblage/frittage,
- l'assemblage direct sans apport de matière.

Le cofrittage correspond à une mise en forme du MGF "tout poudre" en une seule étape. Les poudres de tungstène et de cuivre sont versées simultanément dans le moule de frittage sur le plot de CuCrZr. Puis la poudre de tungstène seule est versée sur le MGF. La spécificité de cette technique est de pouvoir contrôler l'épaisseur et la composition chimique des poudres afin de constituer un MGF dont la composition chimique évolue de façon continue d'une extrémité à l'autre du composant (Figure 3-1). Une fois mise en forme, la poudre MGF@W/Cu et celle de tungstène sont frittées en une seule étape, d'où le nom de cofrittage. Lors du cofrittage, le MGF est assemblé au plot de CuCrZr, bien qu'idéalement l'alliage CuCrZr pourrait se trouver sous forme de poudre et être cofritté avec les autres poudres. Afin de garantir la régularité de l'épaisseur et de la composition, les températures de frittage/fusion des matériaux (poudres et plots) ne doivent pas être trop éloignées. Dans notre cas, comme il n'a pas été possible d'abaisser la température de frittage du tungstène (1900°C) au voisinage de celle de la fusion du cuivre (1033 °C), cette voie a été abandonnée. L'autre solution, non abordée ici, serait de modifier l'outillage SPS en vue de créer un gradient thermique axial en modifiant les épaisseurs du moule en fonction de la température souhaitée. En effet, il convient de rappeler que c'est la densité de courant qui est prise en considération [Morin, 2012]. Toutefois, le différentiel de température entre le tungstène et le cuivre dans le meilleur des cas est encore trop élevé (≈ 800 °C) pour une si petite épaisseur (2 mm).

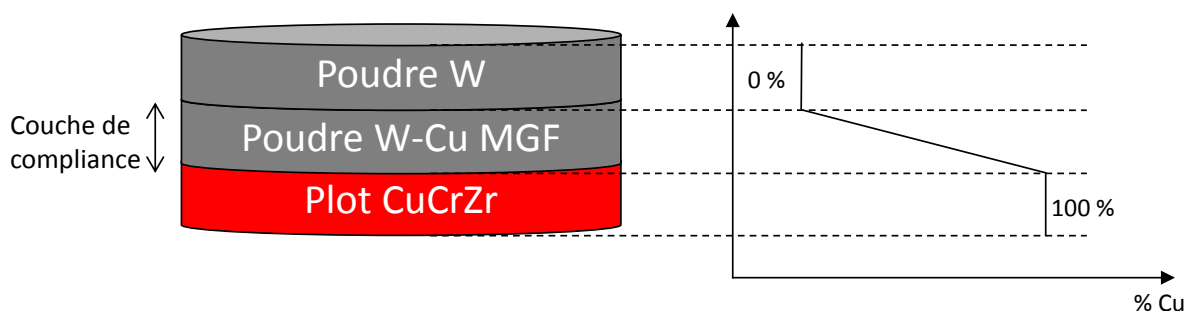


Figure 3-1 : Représentation schématique d'un matériau à gradient de fonction mis en forme par cofrittage

L'assemblage/frittage est une technique de mise en forme en deux étapes. La première étape est le frittage de la poudre de tungstène seule. La seconde concerne l'ajout des poudres W_xCu_{1-x} de différentes concentrations entre le plot de tungstène et le plot de CuCrZr. Dans ce cas, en modulant les rapports de concentration entre le tungstène et le cuivre, une zone de transition douce peut être attendue entre le tungstène et le CuCrZr. Un MGF composé de trois épaisseurs de poudres de compositions chimiques différentes est présenté par la Figure 3-2.

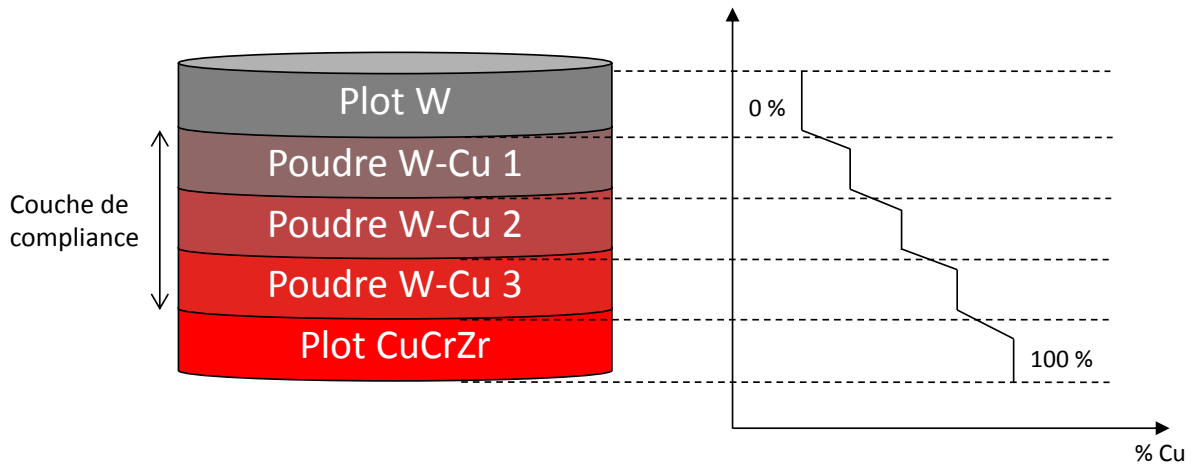


Figure 3-2 : Représentation schématique d'un matériau à gradient de fonction mis en forme par la méthode de "assemblage/frittage"

L'assemblage direct sans apport de matière (c'est-à-dire un soudage par diffusion) est la technique de mise en forme la plus facilement réalisable mais qui nécessite autant d'étapes de frittage que de types de poudres W-Cu. La première est le frittage de la poudre de tungstène. Ensuite, les plots de poudres W-Cu de différentes compositions chimiques sont soit frittés individuellement les uns après les autres, soit cofrittés lorsque le différentiel de température de frittage entre ces couches est faible. Enfin, l'ensemble des plots préalablement frittés est disposé sur le plot de CuCrZr. Dans ce cas, les transitions dues à la formation des interfaces entre chaque plot sont "franches", comme le montre la Figure 3-3.

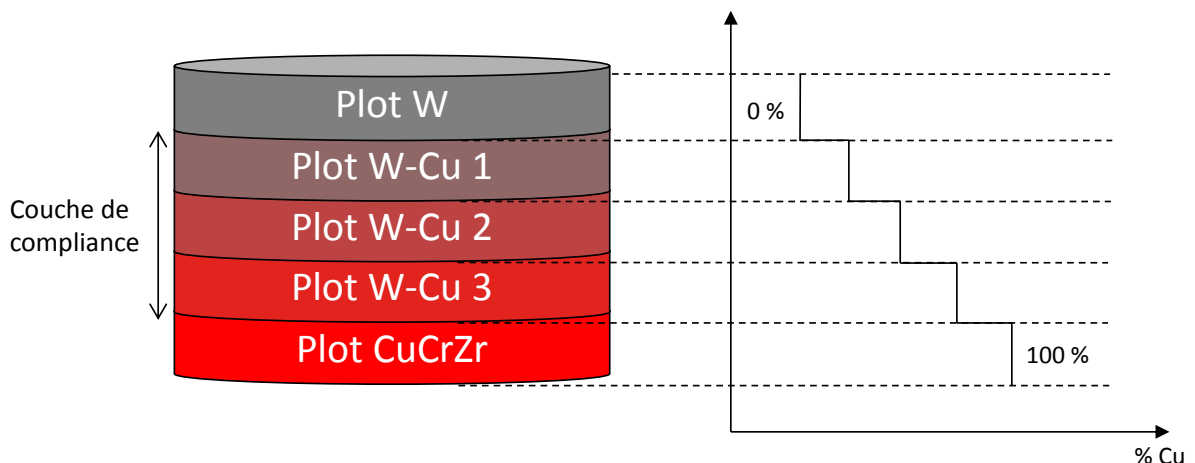


Figure 3-3 : Représentation schématique d'un matériau à gradient de fonction mis en forme par la méthode de "assemblage direct"

La différence de température de frittage du tungstène (1900 °C) et de fusion du cuivre (1033 °C) empêche la réalisation d'un MGF par cofrittage. La possibilité de réaliser un assemblage-frittage est étudiée dans la suite de ce chapitre. Le nombre, la composition et l'épaisseur des couches intercalaires seront déterminées par simulation en utilisant la Méthode des Eléments Finis.

2. Détermination des couches intercalaires par la Méthode des Eléments Finis

2.1. Hypothèses et conditions de calculs

Des calculs 3D thermomécaniques stationnaires par la Méthode des Eléments Finis (MEF) en utilisant le logiciel ANSYS/Workbench V15.0[®] ont été réalisés afin d'évaluer la capacité d'un matériau à gradient W-Cu à réduire, pendant son utilisation sous flux, les contraintes thermomécaniques dans le composant. La géométrie étudiée est celle décrite par la Figure 3-4. Cette géométrie est représentative de la géométrie des tuiles plates constituant le dôme du divertor d'ITER.

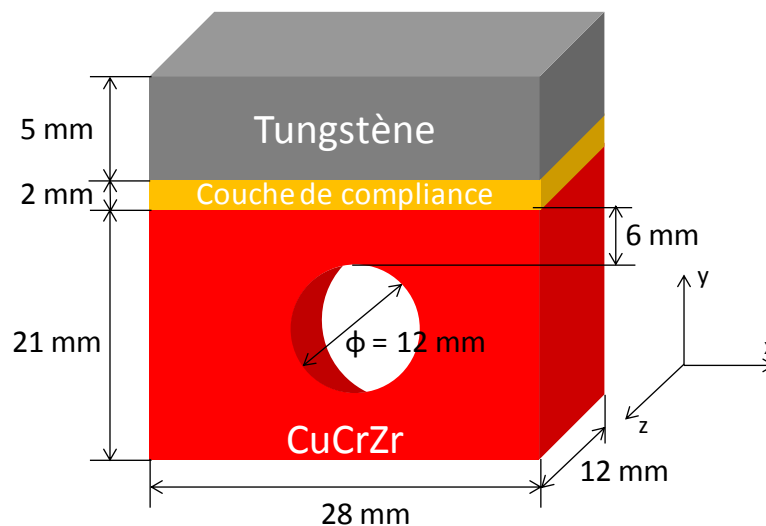


Figure 3-4 : Géométrie de la configuration tuile plate

Un flux de chaleur homogène de 10 MW.m^{-2} est appliqué à la surface du tungstène. Le refroidissement s'effectue grâce au passage de l'eau dans le canal de refroidissement d'un diamètre de 12 mm et par la présence d'un swirl qui permet d'augmenter le coefficient de transfert thermique. Les conditions hydrauliques dans ITER sont : 35 bars, 12 m.s^{-1} et 120 °C . Suivant ces conditions hydrauliques, une routine exécutée dans le logiciel MatLab permet d'obtenir le coefficient d'échange thermique en fonction de la température [Missirlian, 2001]. Pour chacun des calculs thermomécaniques, on suppose que l'arête gauche est fixe et que l'arête droite ne peut se déplacer que dans une seule direction (z). L'ensemble des blocages et du chargement thermique est répertorié dans la Figure 3-5.

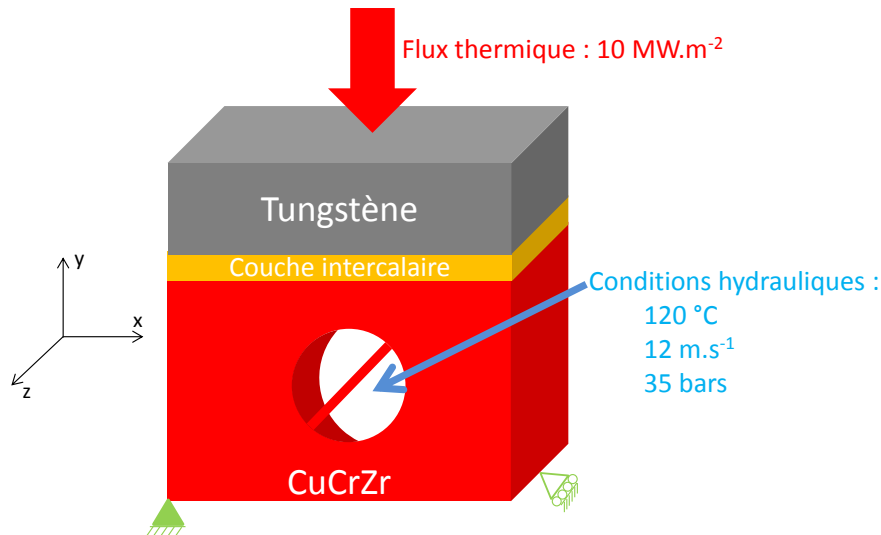


Figure 3-5 : Blocage et chargement thermique

Le CuCrZr et le cuivre doux (CuOFHC) sont considérés comme des matériaux élasto-plastiques. Le tungstène quant à lui est considéré comme élastique. Les données relatives au CuCrZr, au tungstène et au CuOFHC sont issues du ITER handbook materials [ITER handbook, 2008]. L'utilisation de la loi des mélanges permet d'obtenir les propriétés thermomécaniques des matériaux W-Cu. Ces propriétés sont répertoriées dans l'annexe 1. Les limites opérationnelles fixées pour l'utilisation de ce composant, sont :

- Les températures du tungstène et du CuCrZr : respectivement inférieures à 1300 °C (température de recristallisation) et 450 °C,
- Les contraintes uniaxiales maximales du tungstène et de la couche W-Cu (σ_{xx} max), inférieures à la contrainte à la rupture du tungstène (R_m), Si la valeur de la contrainte est supérieure à la limite à la rupture du matériau, des fissures peuvent être générées dans le bloc de tungstène.
- La contrainte de Von-Mises maximum dans le CuCrZr : inférieure à la rupture du CuCrZr,
- Le nombre de cycles thermiques que le CuCrZr peut supporter : supérieur à 1000 cycles.

Afin de conserver les propriétés thermomécaniques du CuCrZr, la température limite de celui-ci est de 450 °C. Les valeurs de contraintes dans le tungstène doivent être inférieures à la limite à la rupture (R_m) du tungstène.

L'effet de la composition chimique de la couche intercalaire sur les limites opérationnelles est étudié.

2.2. Effet de la composition chimique de la couche intercalaire

Dans cette partie, la couche de compliance est une couche intercalaire de composition W-Cu fixe. Pour exemple, les Figures 3-6 (a) et (b) correspondent aux cartographies de température d'une tuile plate composée d'une couche intercalaire (a) $W_{90}Cu_{10}$ ou d'une couche intercalaire (b) $W_{10}Cu_{90}$ (en fraction massique). Les températures maximales sont respectivement 943 et 822 °C. Le gradient de température de la surface du tungstène au niveau du canal de refroidissement est d'environ 600 °C dans un cas et de 500 °C dans l'autre et, ce, sur une distance de 13 mm.

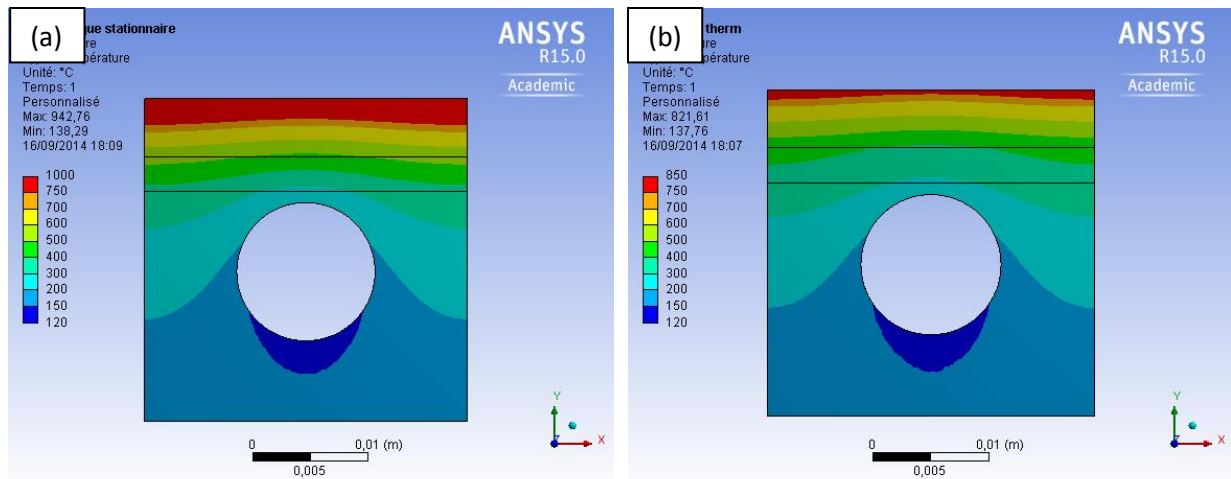


Figure 3-6 : Cartographies de température des tuiles plates composées d'une couche intercalaire (a) $W_{90}Cu_{10}$ et (b) $W_{10}Cu_{90}$

La Figure 3-7 regroupe les températures maximales, à la surface, atteintes dans le tungstène en fonction de la teneur en masse de cuivre de la couche intercalaire. Pour un flux de 10 MW/m^2 , la température du tungstène ne dépasse jamais sa température de recristallisation ($1300 \text{ }^\circ\text{C}$). Plus la composition chimique en cuivre au sein de la couche intercalaire augmente, plus la température maximale du tungstène est faible. Ceci s'explique par l'augmentation de la conductivité thermique du mélange W-Cu lorsque la composition chimique en cuivre augmente.

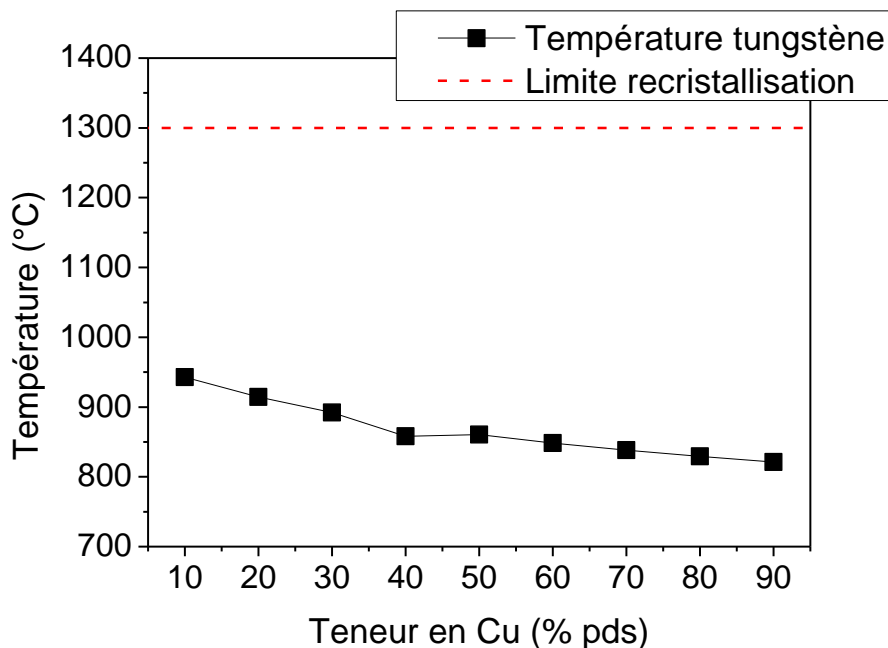


Figure 3-7 : Température maximale du tungstène en fonction de la composition chimique en cuivre de la couche intercalaire

La Figure 3-8 représente l'évolution de la température du CuCrZr en fonction de la composition chimique en cuivre de la couche intercalaire. La température maximale du CuCrZr est inférieure à la température en service du CuCrZr ($450 \text{ }^\circ\text{C}$). La température du CuCrZr est peu affectée par la présence de la couche intercalaire.

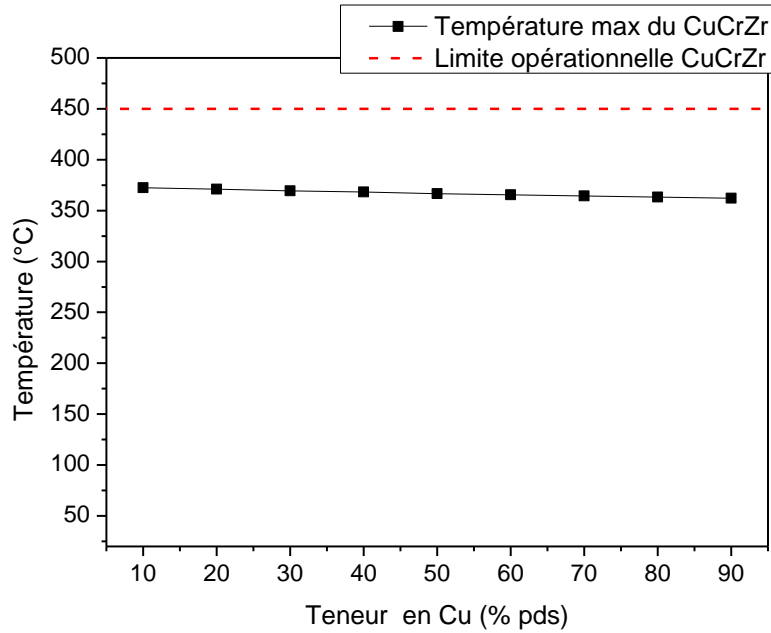


Figure 3-8 : Température maximale du CuCrZr en fonction de la teneur massique en cuivre de la couche intercalaire comparée à la température limite en opération du CuCrZr

Le gradient de température induit dans le composant entraîne des contraintes mécaniques dans le tungstène. Les amplitudes de ces contraintes sont notamment dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le tungstène et la couche de compliance. Seules les contraintes dans le tungstène sont étudiées car les contraintes dans le CuCrZr ne sont pas dépendantes de la composition chimique de la couche intercalaire. Les Figures 3-9 (a) et (b) montrent les cartographies de contraintes dans le tungstène ($z = 6$ mm). Les cartographies montrent que la contrainte maximale se situe à l'interface entre le tungstène et la couche W_xCu_{1-x} , ce qui s'explique par la différence de CTE entre les deux matériaux. Lorsque la composition chimique de la couche intercalaire est $W_{90}Cu_{10}$, la contrainte maximale dans le plot de tungstène est de 279 MPa. Lorsque la composition chimique est $W_{10}Cu_{90}$, la contrainte maximale dans le plot de tungstène est de 671 MPa.

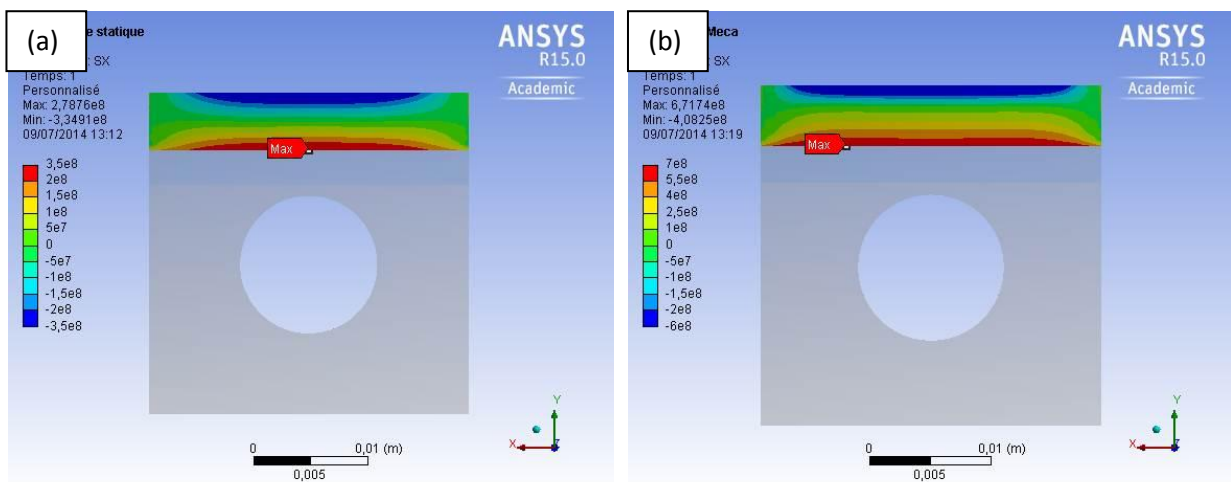


Figure 3-9 : Cartographies des contraintes (σ_{xx}) au milieu du tungstène ($z=6$) des tuiles plates composées d'une couche intercalaire (a) $W_{90}Cu_{10}$ et (b) $W_{10}Cu_{90}$

La Figure 3-10 montre l'évolution de la contrainte maximale dans le tungstène en fonction de la composition chimique en cuivre de la couche intercalaire. La contrainte maximale dans le tungstène augmente, lorsque la composition chimique en cuivre augmente dans la couche intercalaire, jusqu'à atteindre un palier à partir de la composition chimique $W_{30}Cu_{70}$. La température du tungstène pour laquelle la contrainte est maximale se situe autour de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ car la distance entre l'interface et le canal de refroidissement est constante (7 mm). La contrainte à la rupture est ainsi déterminée pour une température de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir d'une couche $W_{40}Cu_{60}$, la contrainte maximale dans le tungstène dépasse la contrainte à la rupture du tungstène pouvant générer ainsi des fissures dans le matériau.

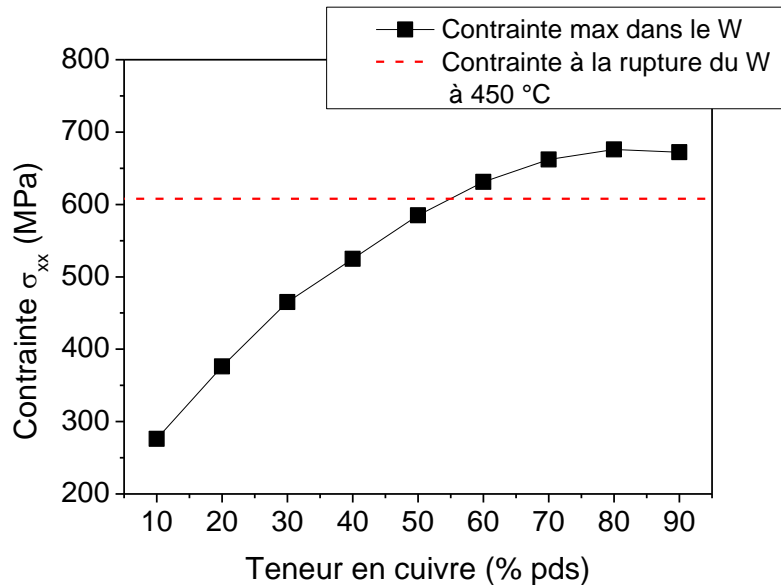


Figure 3-10 : Evolution de la contrainte maximale dans le tungstène en fonction de la teneur massique en cuivre de la couche intercalaire comparée à la contrainte à la rupture du tungstène à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

La Figure 3-11 montre l'évolution de la déformation totale maximale du CuCrZr en fonction de la composition chimique en cuivre de la couche intercalaire. Deux évolutions différentes sont observées avec un changement à $W_{50}Cu_{50}$. Entre $W_{90}Cu_{10}$ et $W_{50}Cu_{50}$, la déformation maximale diminue de 4,5 % à 0,5 %. Ainsi, le nombre de cycles thermique que le CuCrZr peut subir augmente avec la teneur en cuivre de la couche intercalaire. Entre $W_{50}Cu_{50}$ et $W_{10}Cu_{90}$, la déformation maximale du CuCrZr reste constante (0,5 %). Dans ce cas, le CuCrZr peut soutenir environ 3000 cycles à $10\text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$.

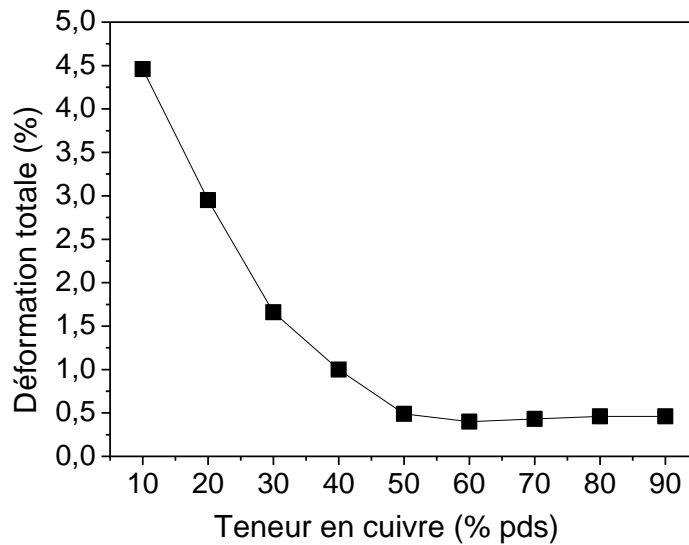


Figure 3-11 : Evolution de la déformation maximale dans le CuCrZr en fonction de la teneur massique en cuivre de la couche intercalaire

En conclusion, la température de surface du tungstène dépend de la quantité de cuivre présente dans la couche intercalaire et ne dépasse jamais sa température de recristallisation. Néanmoins, si la composition chimique en cuivre de la couche au contact du tungstène est supérieure à 60 %, les contraintes dans le tungstène dépassent la contrainte à la rupture. La couche au contact du tungstène doit donc avoir une teneur en cuivre la plus faible possible. La couche intercalaire $W_{90}Cu_{10}$ est la plus appropriée. Cependant, cette composition étant trop difficile à densifier, le choix s'est porté sur la couche $W_{80}Cu_{20}$ [Galatanu, 2011].

La déformation du CuCrZr pour le cas $W_{80}Cu_{20}$ est de 3,0 %, ce qui implique une durée de vie inférieure à 200 cycles ce qui est bien trop insuffisant pour être qualifié comme composant du Divertor d'une machine de fusion (> 1000 cycles à 10 MW.m^{-2}). La couche intercalaire $W_{40}Cu_{60}$ est la couche permettant de réaliser les compromis vis-à-vis de l'ensemble des critères de conception.

Ainsi, lors de la réalisation d'un matériau à gradient de fonction, la couche intercalaire entre le tungstène et le CuCrZr doit être composée d'une part, d'au moins d'une couche de composition chimique $W_{80}Cu_{20}$ en interface avec le W, et, ce, pour limiter les contraintes dans le tungstène, et, d'autre part, d'une couche de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ en contact avec le CuCrZr, pour limiter la déformation du CuCrZr. Entre ces deux couches intercalaires, une couche de composition chimique $W_{60}Cu_{40}$ est ajoutée afin de réduire les contraintes dans la couche de compliance. De plus, ces trois compositions W_xCu_{1-x} sélectionnées sont celles disponibles chez Eurotungstène.

Ces résultats de modélisation montrent l'importance de la quantité de cuivre de la couche intercalaire. En effet, la composition chimique a une influence sur la température de surface du tungstène et sur le gradient de température dans la tuile plate. Par conséquent, les modélisations permettant d'optimiser l'épaisseur de chacune des couches intercalaires $W_{80}Cu_{20}$, $W_{60}Cu_{40}$, $W_{40}Cu_{60}$, s'effectueront à quantité volumique de cuivre constante dans toute la couche intercalaire.

2.3. Détermination de l'épaisseur des couches W_xCu_{1-x}

Dans le cas de la référence ITER, l'épaisseur de la couche de compliance composée de 100 % de cuivre doit être de 1 mm. Afin de comparer numériquement l'avantage du MGF W/Cu par rapport à une couche de compliance contenant 100 % de cuivre, la même quantité de cuivre a été envisagée en utilisant la relation : épaisseur \times % Cu = constante. Le MGF étant composé à 50 % en volume de cuivre sur l'épaisseur, il est nécessaire que la couche de compliance de MGF soit d'une épaisseur de 2 mm. Ainsi, un MGF@W/Cu "continu" est simulé en divisant la couche de compliance en 10 couches intercalaires de 0,2 mm d'épaisseur chacune. Dans cette étude, plusieurs couches intercalaires pourront être étudiées. Ainsi, il a été possible de calculer l'épaisseur de chaque couche W_xCu_{1-x} en fonction de la configuration envisagée c'est-à-dire 1 couche, 2 couches et 10 (Tableau 3-1). De plus, les contraintes géométriques suivantes sont fixées : la distance du canal à la surface du tungstène est de 7 mm et l'épaisseur de tungstène est de 5 mm. Les configurations composées d'une couche intercalaire de composition chimique $W_{80}Cu_{20}$ et $W_{60}Cu_{40}$ ne seront pas étudiées, car dans ce cas l'épaisseur de la couche de tungstène est inférieure aux 5 mm minimum recommandés par ITER.

Nombre de couches intercalaires	Composition de la couche	Épaisseur (mm)	Épaisseur du tungstène (mm)
1	$W_{40}Cu_{60}$	1,8	5,2
1	$W_{60}Cu_{40}$	2,2	4,8
1	$W_{80}Cu_{20}$	2,6	4,4
2	$W_{80}Cu_{20}$	0,5	5
	$W_{40}Cu_{60}$	1,5	
2	$W_{60}Cu_{40}$	1	5
	$W_{40}Cu_{60}$	1	
10	MGF	0,2x10	5

Tableau 3-1 : Tableau récapitulatif des configurations modélisées

La Figure 3-12 montre l'évolution de la contrainte maximale dans le tungstène en fonction du nombre de couches intercalaires. Les contraintes dans le tungstène diminuent avec le nombre de couches intercalaires.

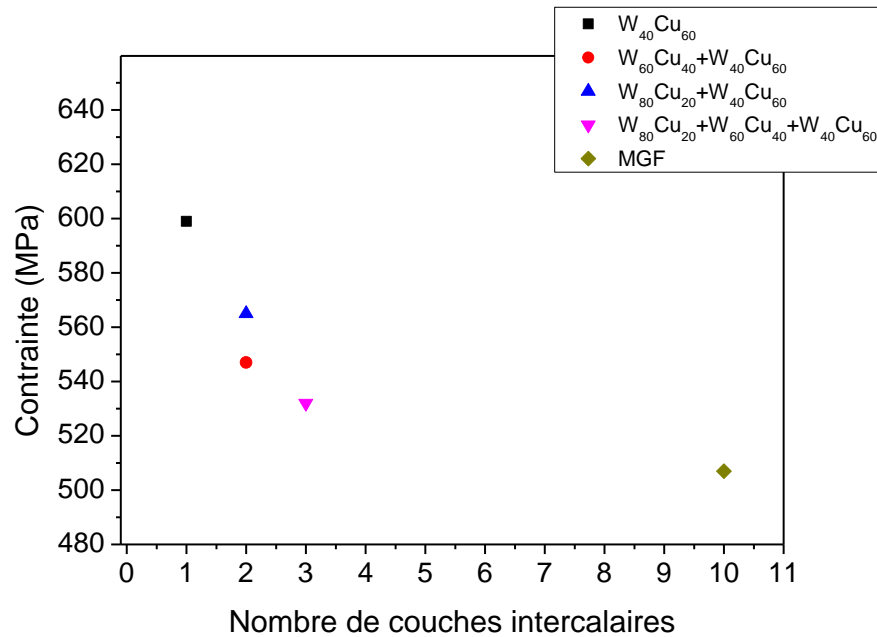


Figure 3-12 : Contrainte uniaxiale maximale au sein du bloc de tungstène en fonction du nombre de couches intercalaires

La Figure 3-13 montre la déformation totale maximale dans le bloc CuCrZr en fonction du nombre de couches intercalaires qui constituent le composant. Les mêmes observations que pour l'étude des contraintes dans le tungstène peuvent être faites. La déformation totale diminue lorsque le nombre de couches intercalaires augmente. L'étude sera limitée à une couche de compliance constituée de trois couches intercalaires afin de simplifier la mise en forme de cette couche de compliance. En effet, plus le nombre de couches intercalaires augmente plus la mise en forme est complexe.

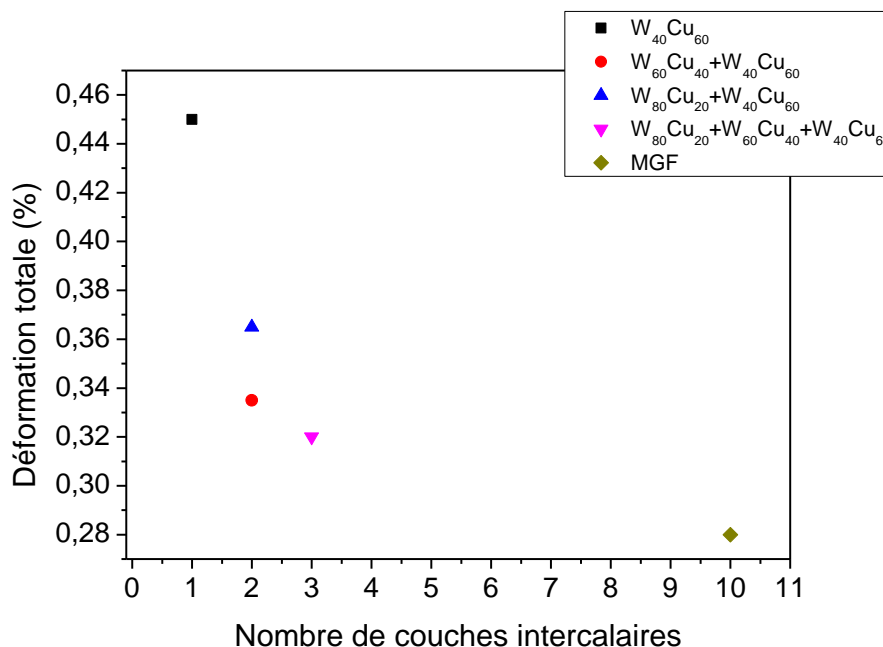


Figure 3-13 : Déformation totale maximale du CuCrZr en fonction du nombre de couches intercalaires

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de chacune des couches intercalaires dans le cas de la réalisation d'une couche de compliance composée de trois couches intercalaires, plusieurs

configurations constituées de trois couches intercalaires sont étudiées (Tableau 3-2). La configuration optimale vis-à-vis des limites opérationnelles (Paragraphe 2.1.) pourra être déterminée.

Nombre de couches intercalaires	Composition de la couche	Épaisseur (mm)	Épaisseur du tungstène (mm)
3	W ₈₀ Cu ₂₀	0,1	5
	W ₆₀ Cu ₄₀	0,8	
	W ₄₀ Cu ₆₀	1,1	
3	W ₈₀ Cu ₂₀	0,2	5
	W ₆₀ Cu ₄₀	0,6	
	W ₄₀ Cu ₆₀	1,2	
3	W ₈₀ Cu ₂₀	0,3	5
	W ₆₀ Cu ₄₀	0,4	
	W ₄₀ Cu ₆₀	1,3	
3	W ₈₀ Cu ₂₀	0,4	5
	W ₆₀ Cu ₄₀	0,2	
	W ₄₀ Cu ₆₀	1,4	

Tableau 3-2 : Tableau récapitulatif des différentes configurations composées de trois couches intercalaires de composition chimiques différentes

Dans le cas où la couche de compliance est composée de 3 couches intercalaires, la Figure 3-14 montre la contrainte uniaxiale maximale atteinte dans le tungstène en fonction de l'épaisseur de la couche intercalaire W₄₀Cu₆₀. Plus l'épaisseur de la couche intercalaire W₄₀Cu₆₀ est élevée, plus les contraintes dans le tungstène sont faibles.

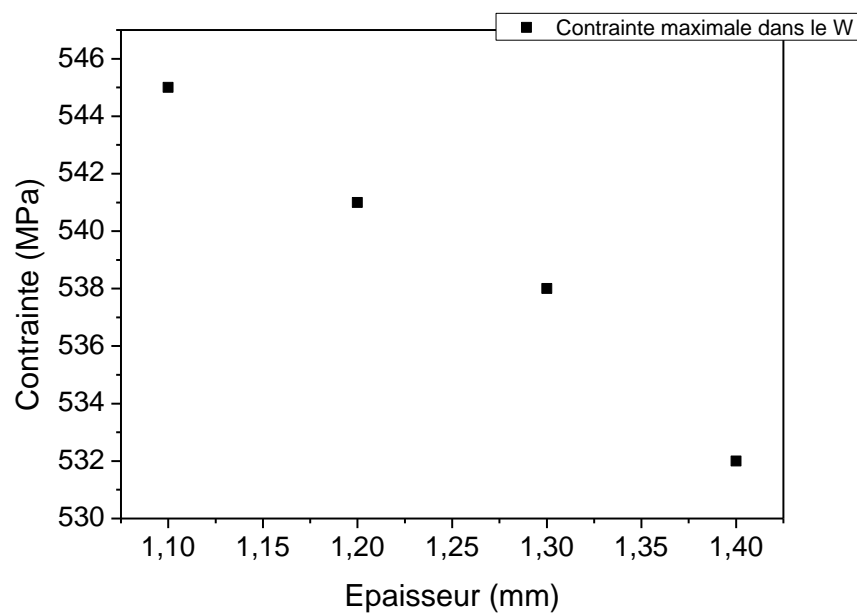


Figure 3-14 : Contrainte uniaxiale maximale générée dans le tungstène en fonction de l'épaisseur de la couche W₄₀Cu₆₀ des composants constitués de trois couches intercalaires

La Figure 3-15 montre la déformation totale maximale du plot de CuCrZr en fonction de l'épaisseur de la couche intercalaire W₄₀Cu₆₀. La déformation totale dans le CuCrZr diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche intercalaire W₄₀Cu₆₀.

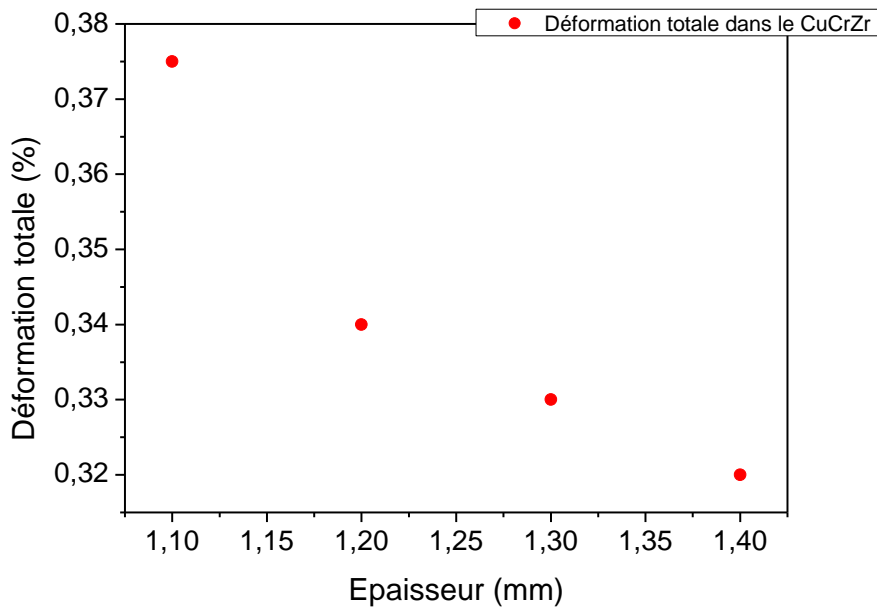


Figure 3-15 : Déformation totale maximale du plot de CuCrZr en fonction de l'épaisseur de la couche $W_{40}Cu_{60}$ des composants constitués de trois couches intercalaires

En conclusion, la température de surface du tungstène est liée à la capacité du composant à extraire la chaleur et donc à la quantité de cuivre contenue dans la couche intercalaire. Les trois couches intercalaires W_xCu_{1-x} de la couche de compliance permettant de réduire les contraintes dans le tungstène et limitant la déformation du CuCrZr sont : (i) la couche $W_{80}Cu_{20}$ en contact avec le tungstène, (ii) la couche $W_{40}Cu_{60}$ du côté du bloc CuCrZr et enfin (iii) la couche $W_{60}Cu_{40}$ qui vient se placer entre les deux couches précédentes. Les épaisseurs optimales pour les couches intercalaires sont de 1,4 mm, 0,2 mm et 0,4 mm pour respectivement les trois couches $W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$.

Dans le paragraphe suivant, nous aborderons la partie expérimentale consacrée à la réalisation de ces composants MGF@W/Cu définis par les simulations.

3. Optimisation des conditions de frittage des mélanges de poudres W_xCu_{1-x}

3.1. Caractérisation des poudres

La première étape pour réaliser ces composants W_xCu_{1-x} est l'étude du frittage de chacune des couches prises séparément. Les poudres sont approvisionnées auprès de la société Eurotungstène afin de limiter l'étude des paramètres de mélangeage et/ou de broyage des poudres W_xCu_{1-x}. Les mélanges de poudres W-Cu ont été préparés par Eurotungstène dans les proportions W₄₀Cu₆₀, W₆₀Cu₄₀ et W₈₀Cu₂₀. Afin de déterminer les tailles des grains de tungstène et de cuivre, les mesures par granulométrie laser en phase aqueuse sont comparées à des observations des poudres au MEB. Enfin, la composition chimique des mélanges de poudres est vérifiée par DRX, MEB et pycnométrie Hélium.

La taille des particules des mélanges W-Cu a été déterminée par granulométrie laser en phase aqueuse (Figure 3-16). Les poudres présentent trois tailles de particules. La première correspond au pic centré autour de 30 μm, la deuxième entre 0,5 et 10 μm et, enfin la troisième autour de 70 nm. Ces différentes tailles peuvent être observées par MEB sur la poudre W₄₀Cu₆₀ (Figure 3-17). En effet, la poudre est constituée de grains de tungstène d'une taille de 70 nm (a). Ces grains sont agglomérés sous la forme de particules de 30 μm (c). La large bande entre 0,5 et 10 μm correspond à la forme étirée des particules dendritiques de cuivre (10 x 0,5 μm²) (b). La Figure 3-17 (c) montre également que des grains de tungstène sont présents entre les "branches" des particules de cuivre et que des particules de cuivre sont emprisonnées dans les agglomérats de tungstène.

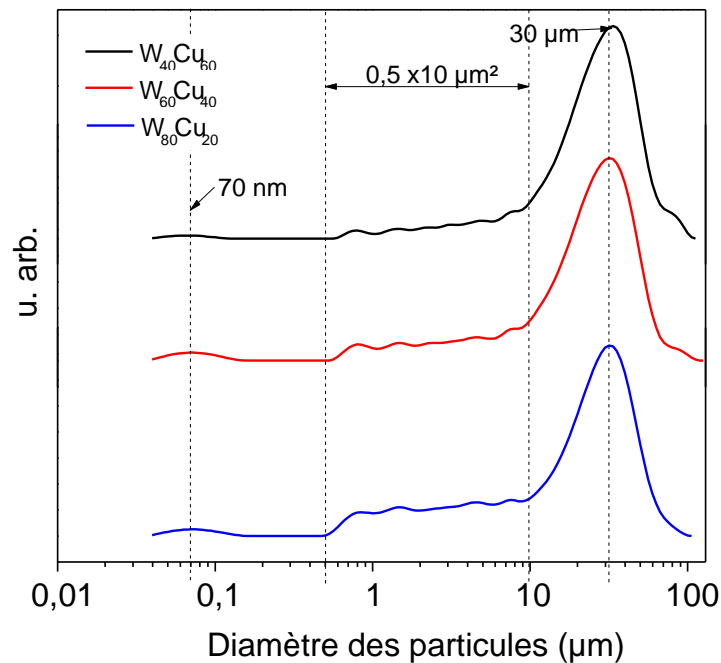


Figure 3-16 : Granulométrie laser en phase aqueuse des mélanges de poudres W-Cu

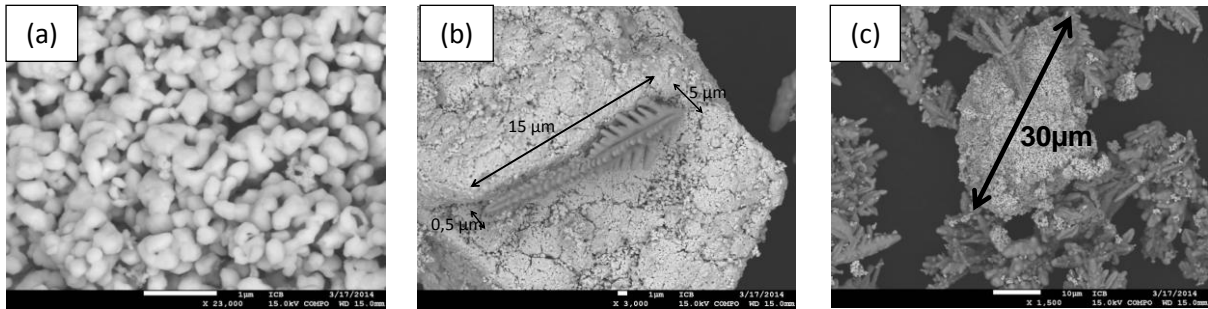


Figure 3-17 : Micrographies MEB de (a) particules de tungstène, (b) une particule de cuivre et (c) un agglomérat de grains de tungstène de la poudre $W_{40}Cu_{60}$

L'analyse des diffractogrammes des poudres W-Cu (Figure 3-18) montre que seuls les pics caractéristiques du tungstène (○) et du cuivre (■) sont présents. De plus, l'exploitation de ces diffractogrammes en utilisant le logiciel MAUD [Luttoretti, 2010] permet de déterminer la composition chimique des poudres. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-3 et comparés d'une part, aux mesures effectuées via la Microsonde EDX couplée au MEB (MEB-EDX) et, d'autre part, aux mesures de densité réalisées par pycnométrie hélium. La composition fournie par l'industriel est différente des compositions chimiques déterminées par DRX et MEB-EDX. Néanmoins, par la technique de pycnométrie hélium, la composition mesurée est égale à celle fournie par l'industriel. En effet, la concentration en cuivre est surévaluée d'environ 15 % pour la DRX et le MEB-EDX. Cette différence serait due au procédé de fabrication de la poudre de tungstène par réduction d'un oxyde de tungstène. En effet, ce procédé de réduction peut conduire à la formation de grains de tungstène amorphe, mais aussi à la présence d'oxyde de tungstène à la surface des grains, diminuant ainsi la proportion de tungstène mesurable dans le mélange en particulier par DRX. Par DRX et MEB-EDX, les concentrations de cuivre sont identiques, car les phénomènes d'absorption secondaire du cuivre par le tungstène sont les mêmes pour les deux techniques.

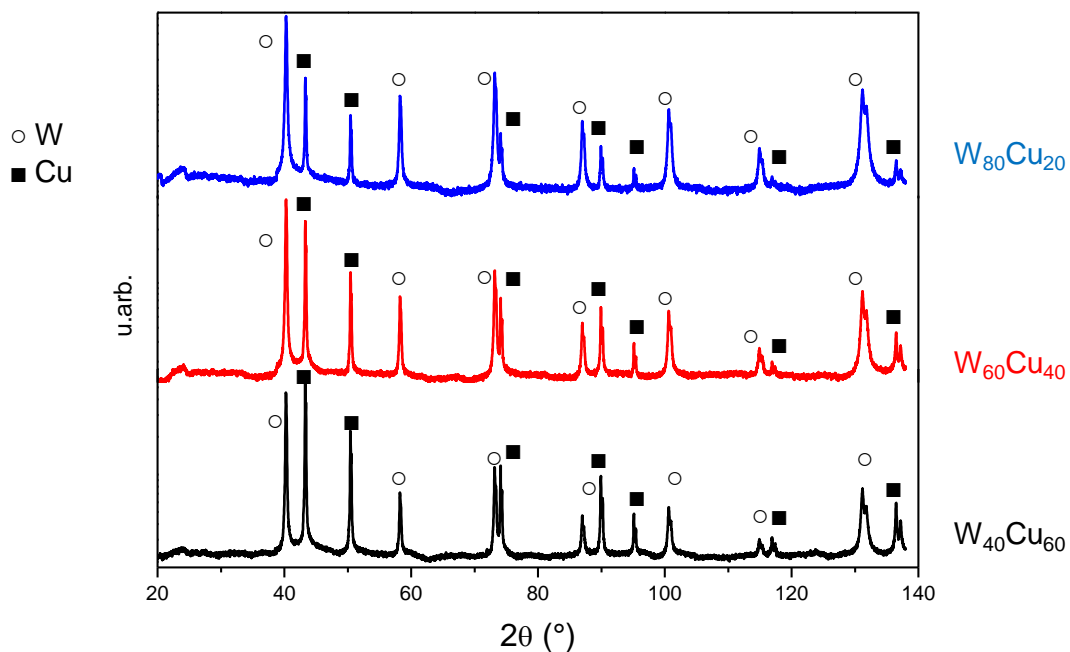


Figure 3-18 : Diffractogrammes RX des mélanges $W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$

Composition cible	Composition fournisseur	Composition mesurée par DRX	Composition mesurée par MEB-EDX	Composition mesurée par pycnométrie Hélium
W₈₀Cu₂₀	W _{80,1} Cu _{19,9}	W _{69,2} Cu _{30,8}	W _{68,3} Cu _{31,7}	W _{82,9} Cu _{17,1}
W₆₀Cu₄₀	W _{60,1} Cu _{39,9}	W _{40,6} Cu _{59,4}	W _{39,8} Cu _{60,2}	W _{63,1} Cu _{36,9}
W₄₀Cu₆₀	W _{40,0} Cu _{60,0}	W _{23,7} Cu _{76,3}	W _{24,6} Cu _{75,4}	W _{42,1} Cu _{57,9}

Tableau 3-3 : Compositions chimiques des mélanges W-Cu comparées aux mesures effectives par DRX, MEB-EDX et par pycnométrie Hélium

Les mélanges des poudres W-Cu ayant été caractérisés, il est maintenant possible de déterminer les conditions de frittage de chaque mélange W_xCu_{1-x} en vue de produire un matériau présentant la densité la plus élevée et, ce, sans passer par une fusion du cuivre.

3.2. Optimisation des conditions de frittage de chaque couche W_xCu_{1-x}

3.2.1. Protocole expérimental

Les conditions de frittage des mélanges de poudres W-Cu sont optimisées afin d'atteindre une densité maximale du mélange sans passer par la fusion du cuivre. Pour cela, chaque mélange de poudre W-Cu subi un suivi dilatométrique jusqu'à 1300 °C. Le suivi dilatométrique au-delà de la température de fusion du cuivre permet de déterminer la température exacte de fusion du mélange W-Cu. Pour sélectionner les conditions de frittage SPS les plus favorables pour atteindre une densification maximale, deux températures (1000, 1050 °C) et trois pressions (50, 75 et 100 MPa) seront testées. La densité relative des échantillons est mesurée par poussée d'Archimède. De plus, le faciès de rupture des échantillons est observé au MEB afin de vérifier l'homogénéité de la microstructure (détermination de la taille des grains, par exemple) en fonction de la teneur en cuivre du matériau.

3.2.2. Résultats

La Figure 3-19 représente la courbe de déplacement en fonction de la température lors du suivi dilatométrique du mélange de composition chimique W₈₀Cu₂₀. A partir de 1050 °C, la vitesse de retrait augmente, due à la fusion du cuivre. Lors d'un frittage à 1300 °C, du cuivre "fondu" ressort de la matrice via le piston supérieur. Pour la poudre W₈₀Cu₂₀, les conditions de frittage étudiées sont présentées dans le Tableau 3-4.

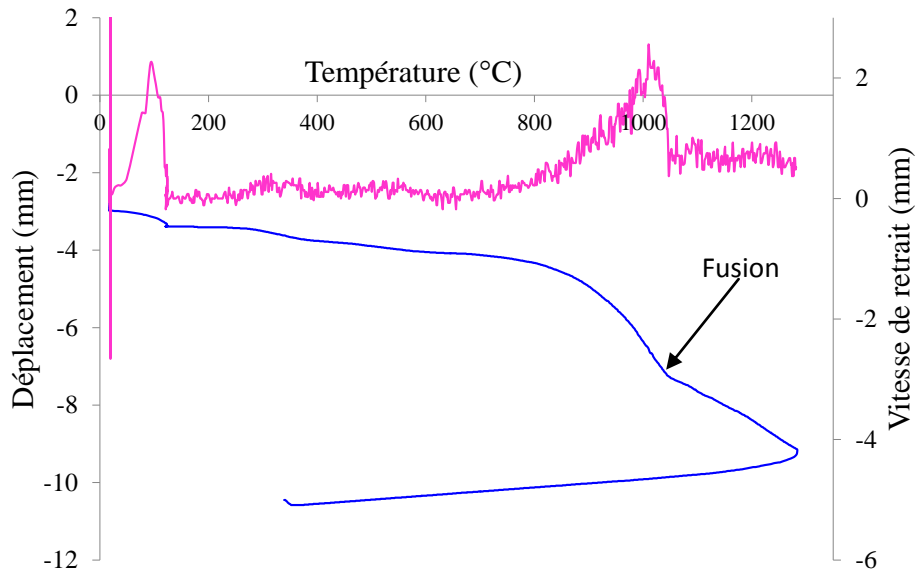


Figure 3-19 : Courbe de déplacement et vitesse de retrait de la poudre $W_{80}Cu_{20}$ {1300 °C, 0 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide}

Température (°C)	Pression (MPa)	Vitesse (°C/min)	Temps (min)	Densité relative (%)
1000	50	100	10	78,3±0,2
1000	75	100	10	83,4±0,1
1050	100	100	10	88,2±0,2

Tableau 3-4 : Conditions de frittage SPS de la poudre $W_{80}Cu_{20}$ et densités relatives

La Figure 3-20 (a) montre les courbes de déplacement correspondant aux conditions de frittage de la poudre $W_{80}Cu_{20}$ répertoriées dans le Tableau 3-4. Pour une même température de frittage (1000 °C), la densité augmente avec la pression. Les conditions de frittage {1050 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide} sont les conditions de frittage "optimisées". La densité relative de l'échantillon fritté suivant ces conditions est de 88,2 %.

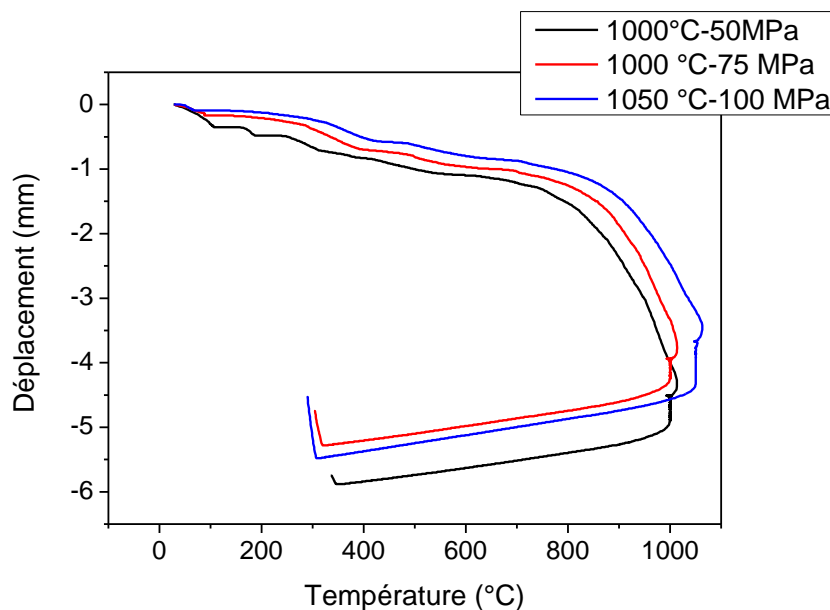


Figure 3-20 : Courbes de déplacement du mélange $W_{80}Cu_{20}$ fritté par SPS en fonction de la température et de la pression appliquée

En adoptant la même démarche, pour les mélanges des poudres $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{40}Cu_{60}$, il a été possible de déterminer les conditions de frittage à appliquer sur ces mélanges pour atteindre une densification maximale. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-5.

Composition	Température (°C)	Pression (MPa)	Densité relative (%)
$W_{80}Cu_{20}$	1050	100	88,2±0,2
$W_{60}Cu_{40}$	1050	100	90,6±0,2
$W_{40}Cu_{60}$	1000	75	94,1±0,2

Tableau 3-5 : Conditions "optimisées" du frittage SPS des poudres W-Cu et leur densité relative

La Figure 3-21 (a) montre le faciès de rupture de l'échantillon fritté à partir de la poudre $W_{80}Cu_{20}$. Les grains blancs de tungstène sont enrobés par le cuivre plus foncé. Le cuivre est inséré entre les grains de tungstène. La Figure 3-21 (b) montre le faciès de rupture de l'échantillon fritté à partir de la poudre $W_{60}Cu_{40}$. Des grains de tungstène nanométriques sont observés dans la matrice de cuivre. Le faciès de rupture de l'échantillon fritté à partir de la poudre $W_{40}Cu_{60}$ n'a pas pu être observé, il n'a pas été possible de casser l'échantillon.

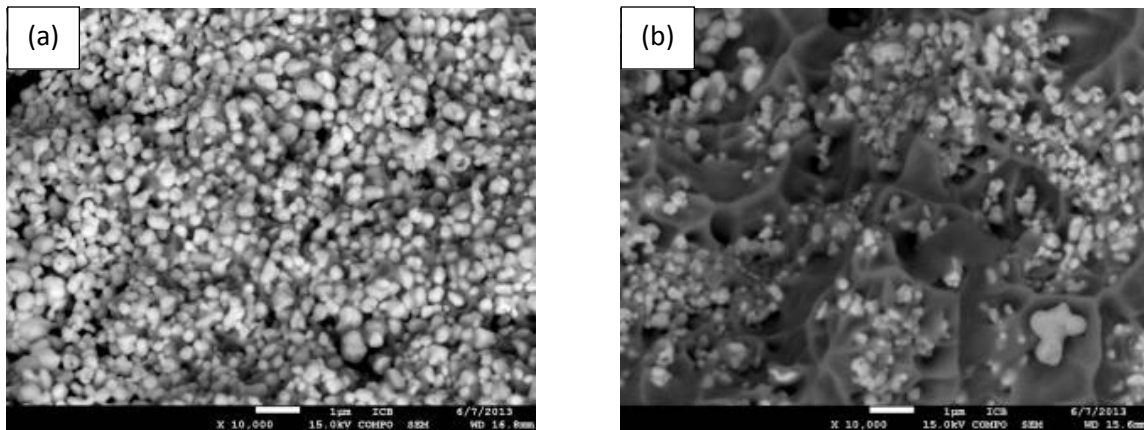


Figure 3-21 : Micrographies MEB du faciès de rupture des échantillons frittés à partir des poudres (a) $W_{80}Cu_{20}$ et (b) $W_{60}Cu_{40}$

L'ajout de 2 % en masse d'une dispersion d'oxyde Y_2O_3 dans les mélanges $W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$ a permis d'augmenter la densité des échantillons frittés d'environ 2 % (

Composition	Densité relative (%)
$W_{40}Cu_{60}+2\% Y_2O_3$	89,4±0,1
$W_{60}Cu_{40}+2\% Y_2O_3$	96,5±0,1
$W_{80}Cu_{20}+2\% Y_2O_3$	97,9±0,1

Tableau 3-6 : Densité relative des échantillons frittés après dopage par 2 % en masse d' Y_2O_3

Les conditions de frittage des mélanges W-Cu ont été optimisées pour chaque composition. Ces dernières seront utilisées pour fabriquer, par SPS, les assemblages constituées d'une ou plusieurs couches intercalaires W_xCu_{1-x} . Afin d'ajuster au mieux les calculs par éléments finis qui utilisent comme données d'entrées les caractéristiques thermiques et mécaniques des mélanges, une campagne de caractérisations des échantillons frittés W-Cu a été menée.

4. Caractérisation des échantillons W-Cu frittés

4.1. Mesure de conductivité thermique

4.1.1. Protocole expérimental de mesure de la diffusivité thermique

L'estimation des propriétés thermiques des matériaux consiste à chauffer l'échantillon et à mesurer la température de celui-ci en fonction du temps. L'ajustement de la différence entre la mesure expérimentale et le modèle thermique correspondant permet d'obtenir la diffusivité thermique. Plusieurs techniques existent pour déterminer la diffusivité thermique d'un matériau. Dans notre étude, la technique utilisée est celle de "lampe flash" [Hay, 2009]. La méthode consiste à chauffer la face avant d'un échantillon avec une impulsion thermique de courte durée. La durée de l'impulsion doit être suffisamment courte pour pouvoir être considérée comme une fonction de Dirac. La durée de l'impulsion de la lampe flash utilisée est de 200 μ s. La mesure de la température s'effectue par la face arrière de l'échantillon via une caméra infrarouge. La Figure 3-22 présente le montage expérimental de la mesure de diffusivité thermique par lampe flash. L'ensemble du système de détection est branché à une photodiode qui permet de déclencher le système au moment du flash de la lampe. Afin de diminuer le bruit de mesure, la lampe flash délivre 20 impulsions successives. L'acquisition de la mesure est déclenchée par le flash reçu par la photodiode à chaque nouveau pulse.

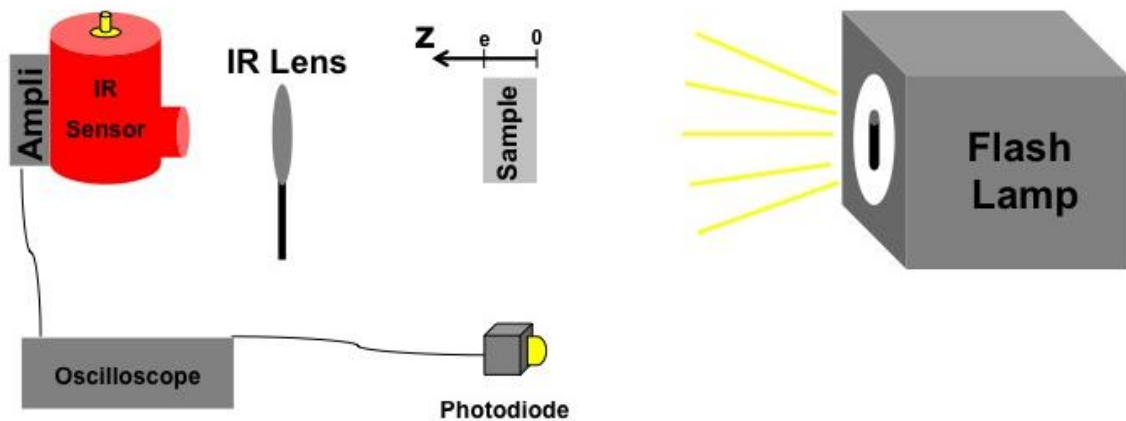


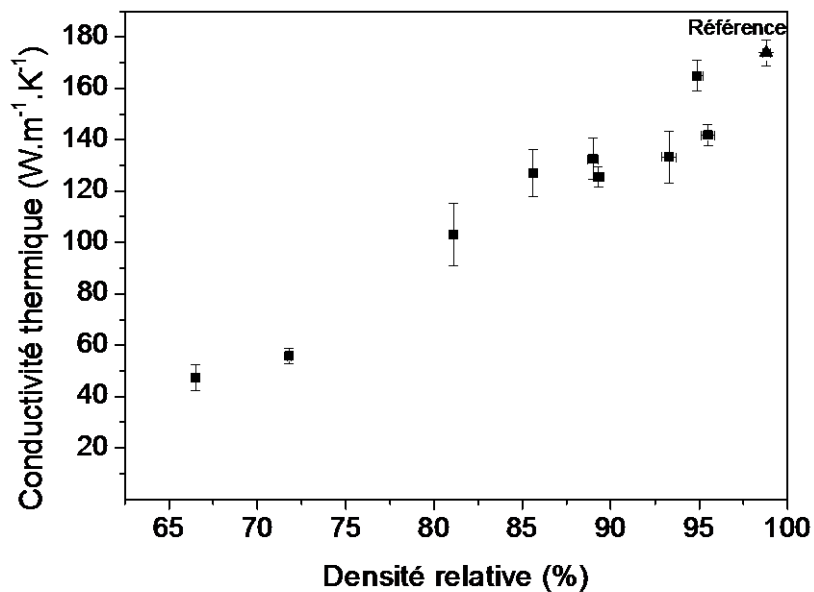
Figure 3-22 : Schéma de principe de l'instrumentation de mesure de la diffusivité thermique

4.1.2. Conductivité thermique du tungstène en fonction de la densité

Compte-tenu de la présence de pores dans les échantillons W_xCu_{1-x} frittés, il paraît judicieux d'étudier l'influence de la porosité sur la conductivité thermique des matériaux frittés. La conductivité thermique est déterminée via l'Équation 3-1 en connaissant la chaleur spécifique (C_p), la masse volumique (ρ) et la diffusivité thermique (α).

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \quad \text{Équation 3-1}$$

Ne pouvant mesurer la chaleur spécifique, nous faisons l'hypothèse qu'elle est indépendante de la porosité. La valeur utilisée est celle d'un tungstène dense c'est-à-dire $131 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figure 3-23 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité des échantillons de tungstène. De la même façon que pour la diffusivité thermique, la conductivité thermique diminue lorsque la porosité augmente.


 Figure 3-23 : Conductivité thermique à 20 °C en fonction de la densité relative des échantillons W-PTA_x

Il existe de nombreux modèles pour décrire le comportement de la conductivité thermique du tungstène en fonction de la porosité. Dans le Tableau 3-7, les trois principaux modèles sont présentés. Le modèle d'Odelevskii [Mal'ko, 1968] est le plus simple; il s'agit d'une variation linéaire en fonction de la densité. Toutefois, le plus utilisé est le modèle d'Euler [Kulcinski, 1964].

Nom du modèle	Équation du modèle	Référence
Modèle d'Odelevskii	$\lambda = a \times \left(1 - \frac{d}{100}\right) + \lambda_0$	[Mal'ko, 1968]
Modèle d'Euler	$\lambda = a \times \left(1 - \frac{d}{100}\right)^2 + b \times \left(1 - \frac{d}{100}\right) + \lambda_0$	[Kulcinski, 1964]
Modèle de Maxwell	$\lambda = \lambda_0 \times \frac{1 - a \times \left(1 - \frac{d}{100}\right)}{2 - \frac{d}{100}}$	[L'vov, 1966]

Tableau 3-7 : Tableau récapitulatif présentant les différents modèles de conductivité thermique du tungstène en fonction de la densité relative

La Figure 3-24 montre les données expérimentales de conductivité thermique en fonction de la densité et les courbes obtenues par l'ajustement des différents modèles. Le Tableau 3-8 regroupe l'ensemble des valeurs calculées après l'ajustement. Le modèle de Maxwell est celui qui présente le meilleur ajustement des données expérimentales. De plus, la conductivité thermique d'un échantillon 100 % dense (λ_0) déterminée grâce au modèle de Maxwell (174 MW.m⁻¹.K⁻¹) est proche de la valeur de référence (176 MW.m⁻¹.K⁻¹) [Pintsuk, 2012].

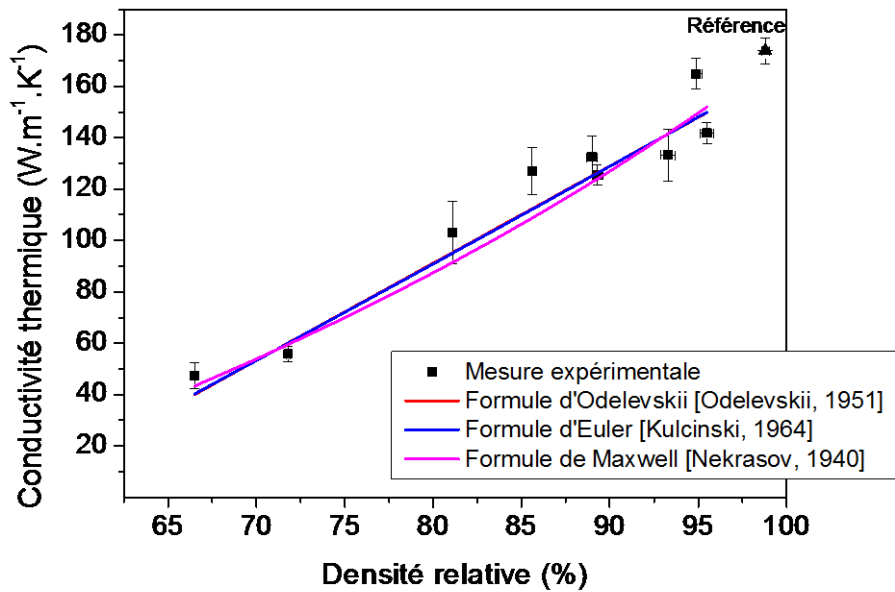


Figure 3-24 : Conductivités thermiques expérimentales en fonction de la densité relative des échantillons de tungstène comparées à celles obtenues par les différents modèles de la littérature

Nom du modèle	a	b	λ_0 (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
Odelevskii	-378±24	-	166±5	0,966
Euler	22±7	-386±13	167±12	0,955
Maxwell	2,0±0,2	-	174±6	0,967

Tableau 3-8 : Tableau des différents paramètres affinés suivant les différents modèles

4.1.3. Conductivité thermique W-Cu

A partir du mode opératoire établi avec l'échantillon fritté à partir de la poudre W-PTA, les valeurs de conductivité thermique des échantillons W-Cu ont été déterminées. La Figure 3-25 montre l'évolution de la conductivité thermique mesurée des échantillons W-Cu en fonction de la concentration en cuivre, ainsi que les valeurs de conductivités thermiques théoriques calculées à partir de la loi des mélanges. Cette figure répertorie des valeurs expérimentales extraites de la bibliographie [You, 2013], [Lee, 2012], [Kim, 2001]. Dans ces études, les matériaux ont été fabriqués par infiltration de cuivre dans un squelette poreux de tungstène. La conductivité thermique des échantillons augmente avec la concentration en cuivre. La conductivité thermique mesurée est plus faible que la conductivité thermique calculée. Cette différence peut s'expliquer par la faible densité des échantillons. En effet, plus la densité augmente plus la valeur de conductivité thermique se rapproche de la valeur calculée par la loi des mélanges.

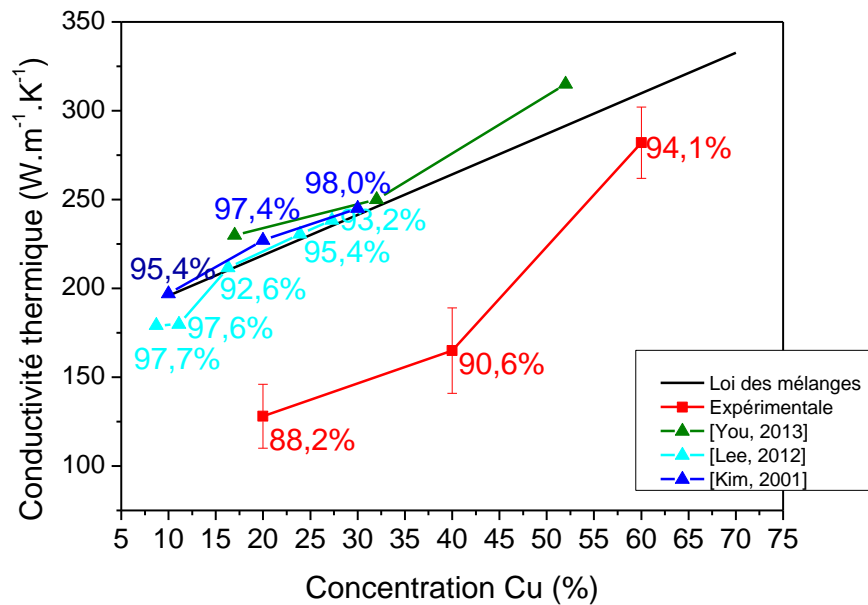


Figure 3-25 : Mesures de la conductivité thermique en fonction de la composition chimique en cuivre dans les mélanges W_xCu_{1-x}

Il est possible d'appliquer le modèle de Maxwell qui définit la conductivité thermique en fonction de la densité. Le Tableau 3-9 montre les conductivités thermiques mesurées par la technique lampe flash comparées aux valeurs théoriques calculées à partir du modèle de Maxwell (λ_{cal} Maxwell). Pour l'échantillon $W_{40}Cu_{60}$, la conductivité est en accord avec la conductivité thermique mesurée. Pour les autres compositions, le modèle de Maxwell ne s'applique plus. La conductivité thermique (équation 3-1) est calculée à partir de la chaleur spécifique qui est, elle-même, établie par la loi des mélanges. Or, la chaleur spécifique est dépendante de la densité du matériau [Mal'ko, 1968]. C'est la différence entre la chaleur spécifique calculée et la chaleur spécifique réelle qui limite l'utilisation du modèle de Maxwell.

Composition	Densité (%)	λ_0 loi des mélanges (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	λ_{mes} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	λ_{cal} Maxwell (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
$W_{40}Cu_{60}$	94,1±0,2	309,8	282±20	283
$W_{60}Cu_{40}$	91,0±0,6	262,2	165±24	226
$W_{80}Cu_{20}$	88,2±0,2	218,6	128±18	182

Tableau 3-9 : Conductivités thermiques mesurées et comparées aux valeurs calculées à partir du modèle de Maxwell

Nous avons montré que la densité de l'échantillon influence la conductivité thermique des matériaux frittés. Plus la densité est faible, plus la conductivité thermique est faible. Nous poursuivons ainsi par l'étude de l'influence de la densité sur les propriétés mécaniques du matériau W-Cu.

4.2. Mesure des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des échantillons W-Cu ont été déterminées en effectuant des essais de traction. Pour cela, des échantillons de diamètre 40 mm et d'épaisseur 6 mm ont été frittés suivant les conditions de frittage définies précédemment. Le Tableau 3-10 répertorie la densité, la composition de l'échantillon W-Cu fritté, le diamètre et l'épaisseur des échantillons. La densité des échantillons de diamètre 40 mm et d'épaisseur 6 mm est voisine de la densité des échantillons de diamètre 30 mm et d'épaisseur 5 mm. Ainsi, les conditions de frittage SPS établies sur des échantillons de diamètre 30 mm et d'épaisseur 5 mm sont transportables aux échantillons de diamètre 40 mm et d'épaisseur 6 mm.

Composition	Diamètre (mm)	Épaisseur (mm)	Densité (%)
$W_{40}Cu_{60}$	30	5	94,1±0,2
	40	6	95,6±0,8
$W_{60}Cu_{40}$	30	5	90,6±0,2
	40	6	91,0±0,6
$W_{80}Cu_{20}$	30	5	88,2±0,2
	40	6	87,6±0,9

Tableau 3-10 : Densité des échantillons en fonction de la composition, du diamètre et de l'épaisseur

A partir des échantillons de diamètre 40 mm et d'épaisseur 6 mm, des éprouvettes de traction ont été découpées en accord avec la norme ISO 527-2. La géométrie des éprouvettes est précisée dans l'**annexe 2**. La Figure 3-26 montre les éprouvettes de (a) $W_{40}Cu_{60}$, (b) $W_{60}Cu_{40}$ et (c) $W_{80}Cu_{20}$. Les essais de traction ont été réalisés à une vitesse de déplacement de 0,2 mm.min⁻¹. La sensibilité du capteur est de 0,5 kN.



Figure 3-26 : Éprouvettes de traction des échantillons (a) $W_{40}Cu_{60}$, (b) $W_{60}Cu_{40}$ et (c) $W_{80}Cu_{20}$

La Figure 3-27 montre les courbes de traction, c'est-à-dire l'évolution de la contrainte conventionnelle en fonction de la déformation conventionnelle des échantillons pour les éprouvettes (a) $W_{40}Cu_{60}$ et (b) $W_{80}Cu_{20}$. La courbe de traction de l'échantillon $W_{60}Cu_{40}$ ne peut être présentée en raison d'une erreur d'enregistrement. L'échantillon $W_{40}Cu_{60}$ montre un comportement élasto-plastique avec une contrainte à la rupture de 197 ± 10 MPa et un module d'Young de 115 ± 15 GPa. L'échantillon $W_{80}Cu_{20}$ montre un comportement élastique avec une contrainte à la rupture de 148 ± 12 MPa et un module d'Young de 182 ± 18 GPa. L'ajout de cuivre modifie le comportement mécanique de l'échantillon puisque plus la teneur en cuivre est élevée, plus le comportement de l'échantillon est de type élasto-plastique. Toutefois, il conviendrait de produire des échantillons de plus grande dimension afin d'usiner plusieurs éprouvettes dans une seule pièce. Quoiqu'il en soit il

conviendrait d'aller vers une augmentation du taux de densification, par exemple en ajoutant dans ces mélanges la poudre d' Y_2O_3 , utilisée dans le chapitre 2.

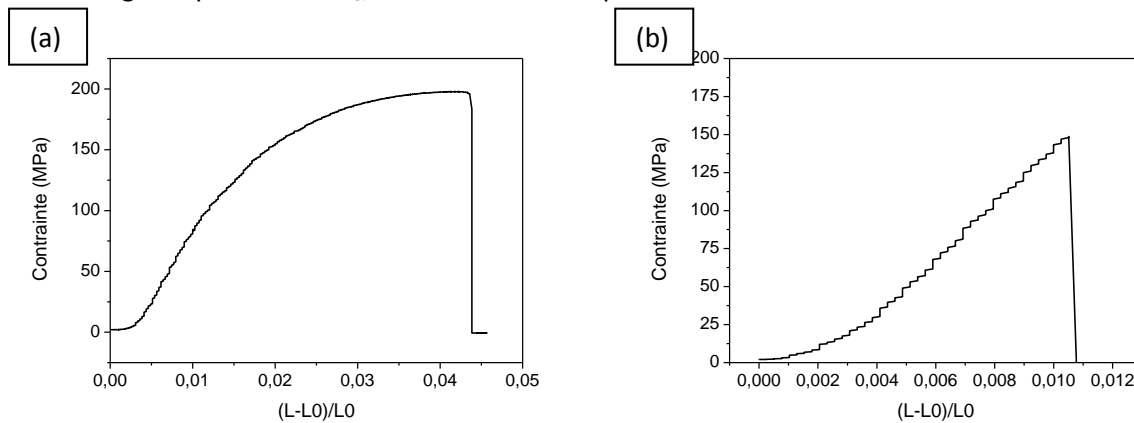


Figure 3-27 : Courbes de traction de l'échantillon (a) $W_{40}Cu_{60}$ et (b) $W_{80}Cu_{20}$

La Figure 3-28 montre l'évolution du module d'Young en fonction de la concentration en cuivre des échantillons frittés, des valeurs calculées par la loi des mélanges ainsi que les valeurs obtenues par You *et al.* [You, 2013], à partir d'essais de traction. La diminution du module d'Young avec l'augmentation de la concentration du cuivre a été observée. Les valeurs expérimentales, reportées par You *et al.* et les valeurs calculées à partir de la loi des mélanges, montrent la même tendance. Néanmoins, nos valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées. Cette différence peut être due à la faible densité des échantillons puisque les échantillons de You sont denses (100 %).

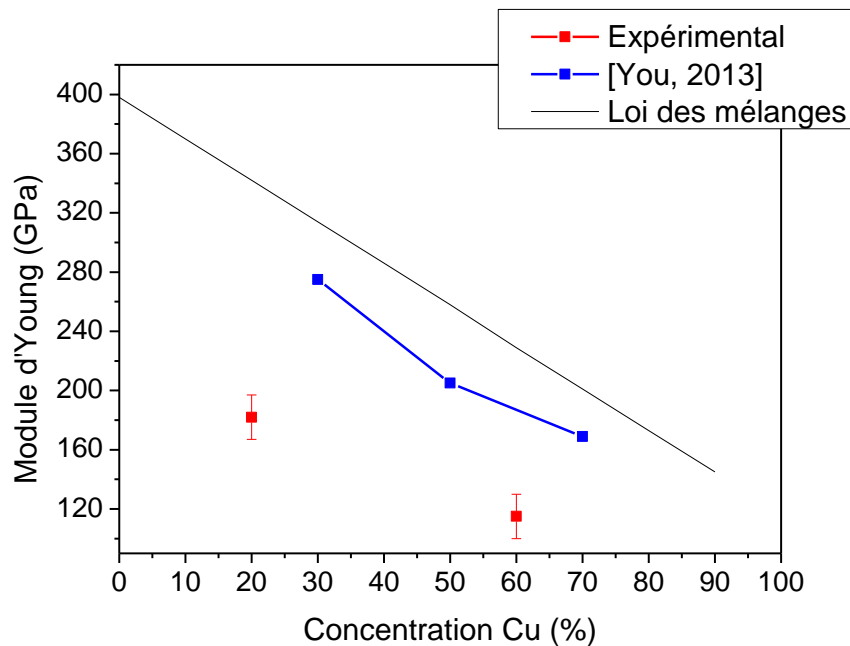


Figure 3-28 : Évolution du module d'Young en fonction de la composition chimique en cuivre

La Figure 3-29 montre l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la concentration en cuivre. Les valeurs expérimentales obtenues sont comparées aux valeurs calculées par la loi des mélanges et celles mesurées par You *et al.* et Pintsuk *et al.* [You, 2013], [Pintsuk, 2003]. La contrainte à la rupture des échantillons préparés lors de cette étude augmente avec la concentration en cuivre. Cette évolution semble contraire à celles reportées par d'autres études et prédites par la loi des mélanges [You, 2013], [Pintsuk, 2003]. Cette augmentation de la valeur de la contrainte à la rupture

en fonction de la teneur en cuivre semble être due à la plus faible densité des échantillons. Les propriétés mécaniques sont donc fortement dépendantes de la densité des matériaux. De plus, en prenant en compte les résultats des autres études, il semble que la loi des mélanges surestime la contrainte à la rupture. Ainsi, il serait indispensable de prendre en compte la microstructure des échantillons dans la loi des mélanges.

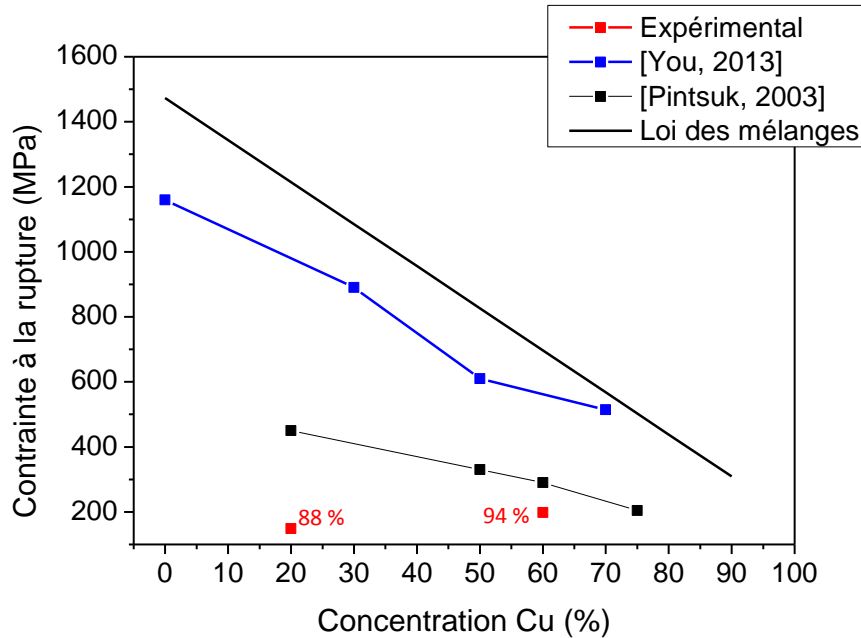


Figure 3-29 : Évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la composition chimique en cuivre

Le module d'Young et la contrainte à la rupture des matériaux de compositions chimiques $W_{80}Cu_{20}$ et $W_{40}Cu_{60}$ ont été mesurés via des essais de traction. La conclusion de ces essais est que la densité relative du matériau et sa microstructure modifient les grandeurs mécaniques. Afin de confirmer l'effet de la porosité sur les propriétés d'un composant de type tuile plate, la modélisation par MEF pour la configuration optimale, c'est-à-dire lorsqu'une couche de compliance composée de trois couches intercalaires de composition chimique $W_{80}Cu_{20}$ (0,4 mm), $W_{60}Cu_{40}$ (0,2 mm) et $W_{40}Cu_{60}$ (1,4 mm), a été conduite.

4.3. Prise en compte des propriétés efficaces mesurées

Dans la partie 2.3. de ce chapitre, les épaisseurs de chacune des couches $W_{80}Cu_{20}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{40}Cu_{60}$ ont été optimisées et, ce, afin de diminuer les contraintes au sein du plot de tungstène et minimiser les déformations dans le CuCrZr. Ces épaisseurs sont respectivement 0,4 mm, 0,2 mm et 1,4 mm pour les couches intercalaires de compositions chimiques respectives $W_{80}Cu_{20}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{40}Cu_{60}$. La masse volumique, le module d'Young et la conductivité thermique à température ambiante ont été mesurés et intégrés dans le logiciel de calcul par MEF. La température a un effet important sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux. Nous avons donc estimé les valeurs des propriétés à 600 °C en émettant l'hypothèse que l'évolution de la propriété est identique entre le matériau théorique et le matériau fabriqué. Le Tableau 3-11 présente les propriétés thermiques et mécaniques du matériau de composition chimique $W_{80}Cu_{20}$ théoriques et mesurées. Le coefficient de dilatation thermique (CTE) n'avait pas été déterminé, le CTE utilisé dans les nouvelles simulations est le même celui utilisé lors des précédentes simulations.

Matériaux	Température (°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Coefficient de dilatation thermique (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
$W_{80}Cu_{20}$ théo	20	17228	6,96	342	218,6
	600	17035	7,53	327	173,6
$W_{80}Cu_{20}$ estimé	20	13830	-	180	128
	600	13675	-	172	101

Tableau 3-11 : Propriétés thermomécaniques du matériau $W_{80}Cu_{20}$ calculées par la loi des mélanges ($W_{80}Cu_{20}$ théo) comparées aux propriétés thermomécaniques du matériau $W_{80}Cu_{20}$ mesurées ($W_{80}Cu_{20}$ exp)

Le modèle est soumis à un flux thermique de 10 MW.m⁻² et est refroidi par un passage d'eau, dans le canal de refroidissement, à 120 °C à une vitesse de 12 m.s⁻¹ et une pression de 35 bars. Les conditions de blocage et de chargement sont identiques à celles présentées en début de ce chapitre. Dans ces conditions, et en utilisant les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux W-Cu frittés, la température de surface du tungstène est de 958 °C. La température du tungstène est supérieure de 120 °C lorsque le matériau n'est pas dense. Cette différence s'explique par la différence de conductivité thermique entre le matériau théorique et le matériau fritté. Un manque trop important de données mécaniques en fonction de la température ne permet pas de réaliser ces simulations thermomécaniques.

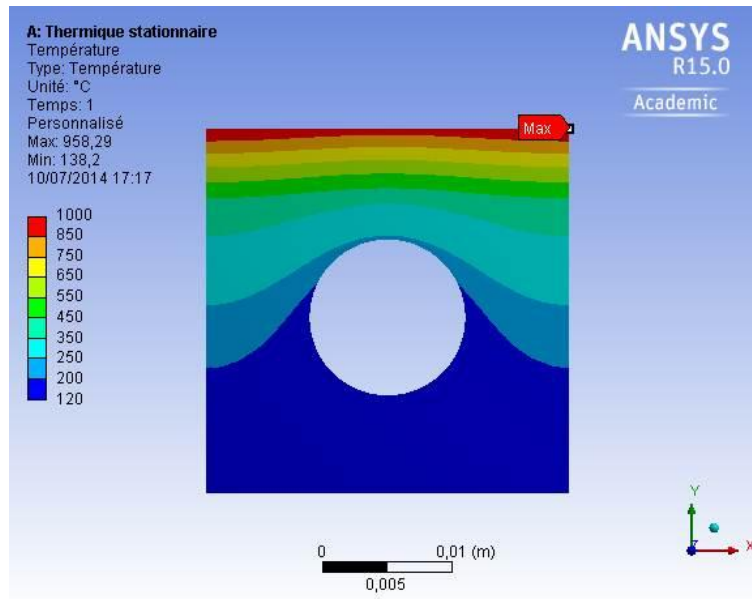


Figure 3-30 : Cartographie de températures de la configuration composée des trois couches intercalaires de composition chimique et d'épaisseur optimisées

Les mesures des propriétés thermiques ont permis d'observer une température plus élevée à la surface du tungstène. Ceci est dû à une conductivité thermique des matériaux W-Cu plus faible, elle-même occasionnée par une faible densité des échantillons. Les calculs mécaniques ne pouvant être réalisés en raison d'un grand nombre d'hypothèses sur les propriétés mécaniques des matériaux, les modèles pourront être vérifiés par des expériences de tests à hauts flux sollicitant le composant à 10 MW.m^{-2} .

5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons montré que l'utilisation d'une couche intercalaire de poudre W-Cu était nécessaire pour l'assemblage W/CuCrZr afin de réaliser un matériau à gradient de fonction W/Cu. La nature et l'épaisseur de chacune des couches ont été déterminées par calculs par éléments finis. Les calculs ont montré d'une part, que la couche $\text{W}_{40}\text{Cu}_{60}$ en contact avec le CuCrZr permet de minimiser la déformation dans le CuCrZr et, d'autre part, que la couche $\text{W}_{80}\text{Cu}_{20}$ en contact avec le W minimise les contraintes dans le tungstène. La couche $\text{W}_{60}\text{Cu}_{40}$ a été choisie pour jouer le rôle de transition souple entre le $\text{W}_{40}\text{Cu}_{60}$ et le $\text{W}_{80}\text{Cu}_{20}$. Les calculs ont montré que l'épaisseur de la couche $\text{W}_{80}\text{Cu}_{20}$ devait être de 0,4 mm, la couche de $\text{W}_{60}\text{Cu}_{40}$ devait avoir une épaisseur de 0,2 mm et l'épaisseur de $\text{W}_{40}\text{Cu}_{60}$ devait être de 1,4 mm.

Les différents mélanges de poudres ont été préparés par Eurotungstène et caractérisés. Les poudres montrent des grains de cuivre dendritiques de taille $0,5 \times 10 \mu\text{m}^2$ et des agglomérats de $30 \mu\text{m}$ de tungstène. Les grains de tungstène ont quant à eux une taille de 70 nm . Les compositions chimiques des mélanges de poudres $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$ ont été vérifiées et correspondent aux valeurs attendues. Les conditions de frittage de ces poudres seules ont été optimisées afin de maximiser la densification. La densité maximale atteinte pour la poudre $\text{W}_{40}\text{Cu}_{60}$ est d'environ 94 % en utilisant les conditions

{1000 °C, 10 min, 100 °C/min, 75 MPa, vide}. La densité maximale atteinte pour la poudre $W_{60}Cu_{40}$ est d'environ 90 % en utilisant les conditions {1050 °C, 10 min, 100 °C/min, 100 MPa, vide}. Enfin la densité maximale atteinte pour la poudre $W_{80}Cu_{20}$ est de 88 % pour les conditions {1050 °C, 10 min, 100 °C/min, 100 MPa, vide}. On peut donc conclure que la densité maximale que l'on peut atteindre sans la fusion du cuivre diminue quand la quantité de tungstène augmente.

Des mesures de conductivités thermiques et des essais de traction ont été réalisés sur les échantillons afin de comparer les valeurs de conductivité thermique, de module d'Young et de contrainte à la rupture à celles calculées à partir de la loi des mélanges. Les résultats ont montré une forte dépendance de ces propriétés avec la porosité des échantillons W_xCu_{1-x} . Ce comportement a pu être modélisé à partir du modèle de Maxwell pour la conductivité thermique. Il semble également que la loi des mélanges surestime les propriétés mécaniques des matériaux.

L'utilisation des propriétés thermiques dans un modèle thermique a montré l'influence de la porosité sur la température de surface du tungstène. En effet, lorsque la conductivité thermique des matériaux est plus faible, l'extraction de la chaleur diminue et donc la température de surface du tungstène augmente.

Les conditions de frittage des poudres W_xCu_{1-x} ont été optimisées, des assemblages W/CuCrZr, composés de couches intercalaires dont les concentrations et les épaisseurs ont été définies dans ce chapitre, sont réalisés et caractérisés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Détermination des conditions d'assemblage W/CuCrZr

Afin de déterminer les conditions d'assemblage du tungstène et du CuCrZr en utilisant trois couches intercalaires, il a été nécessaire de réaliser des assemblages avec une et deux couches intercalaires et de comprendre les phénomènes associés à la formation des interfaces.

La première partie de ce chapitre aura pour objet la mise en place d'un protocole de préparation consistant notamment à la mise en place, au sein de la matrice, des plots de tungstène préalablement frittés, des plots de CuCrZr ainsi que des mélanges de poudres. Le protocole de polissage incluant la finition est établi.

La deuxième partie de ce chapitre aura pour objet de définir les paramètres SPS permettant d'éliminer la délamination des assemblages. Les conditions d'assemblage/frittage des assemblages composés d'une couche intercalaire de composition chimique W_xCu_{1-x} ont été optimisées à partir des conditions de frittage des matériaux W_xCu_{1-x} qui ont été déterminées dans le chapitre précédent (température de frittage entre 1000-1050 °C, une durée de palier entre 10 et 40 min et sous une pression de 75 MPa). L'optimisation se base sur l'évaluation de l'intégrité de l'échantillon après démoulage. Après avoir optimisé les conditions d'assemblage/frittage, les couches intercalaires sont caractérisées par MEB-EDX en vue de réaliser des cartographies chimiques en tungstène et en cuivre. La mesure de l'épaisseur des couches intercalaires après assemblage/frittage permet de vérifier l'état de densification de chaque couche intercalaire. L'étude du temps d'assemblage/frittage permet de déterminer un critère qualifiant l'intégrité de l'assemblage indépendamment de la nature et de l'épaisseur de la couche intercalaire.

Ces conditions d'assemblage/frittage sont ensuite appliquées à un assemblage possédant plusieurs couches intercalaires, permettant de vérifier que ces conditions peuvent être appliquées indépendamment de la nature et du nombre de couches intercalaires. Ces couches intercalaires sont ensuite caractérisées par MEB-EDX. De la même manière que pour les assemblages monocouches, l'épaisseur de chacune des couches permet de vérifier la densification des poudres.

La deuxième partie de ce chapitre aura pour objet l'analyse des interfaces entre chaque système afin de mieux comprendre les phénomènes conduisant à la formation des interfaces W/W_xCu_{1-x} , W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} et $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ via des outils de caractérisation adaptés.

La modification du mode de fissuration par une modification du champ de contrainte dans le système W-Cu lors de l'assemblage est également étudiée. Pour cela, des calculs éléments finis et une campagne expérimentale ont été menés afin d'analyser l'effet de la géométrie de l'assemblage. Des fissures ayant été observées dans le tungstène après assemblage/frittage, le champ de contraintes, dues à la densification, dans le tungstène a été analysé expérimentalement.

1. Conditions de préparation et d'observation des échantillons

1.1. Définition d'un assemblage

La représentation schématique de la géométrie des assemblages symétriques est présentée en Figure 4-1. Un plot de tungstène, préalablement fritté par SPS, de 5 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre est placé entre deux couches de poudre W_xCu_{1-x} d'épaisseur 2 mm. La pression de frittage du plot de tungstène a été diminuée (50 MPa au lieu de 100 MPa) afin de limiter la dégradation prématurée des outillages. La densité relative du plot de tungstène est, ainsi, de 90 %. L'ensemble est placé entre deux plots de CuCrZr, d'une épaisseur de 5 mm chacun. Ces assemblages symétriques sont d'abord étudiés afin d'éviter des gradients axiaux de courant lorsque la nature et la dimension des empilements de la partie supérieure sont différentes de celles de la partie inférieure. Afin d'appréhender l'effet de la position des couches par rapport aux pistons, les assemblages seront divisés en deux zones, la zone nommée "Piston proche", la plus près du piston inférieur mobile du SPS et la zone nommée "Piston loin", la plus éloignée du piston du SPS. Dans la suite de l'étude, un assemblage symétrique composé d'une couche intercalaire W_xCu_{1-x} est noté $W/W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ (S).

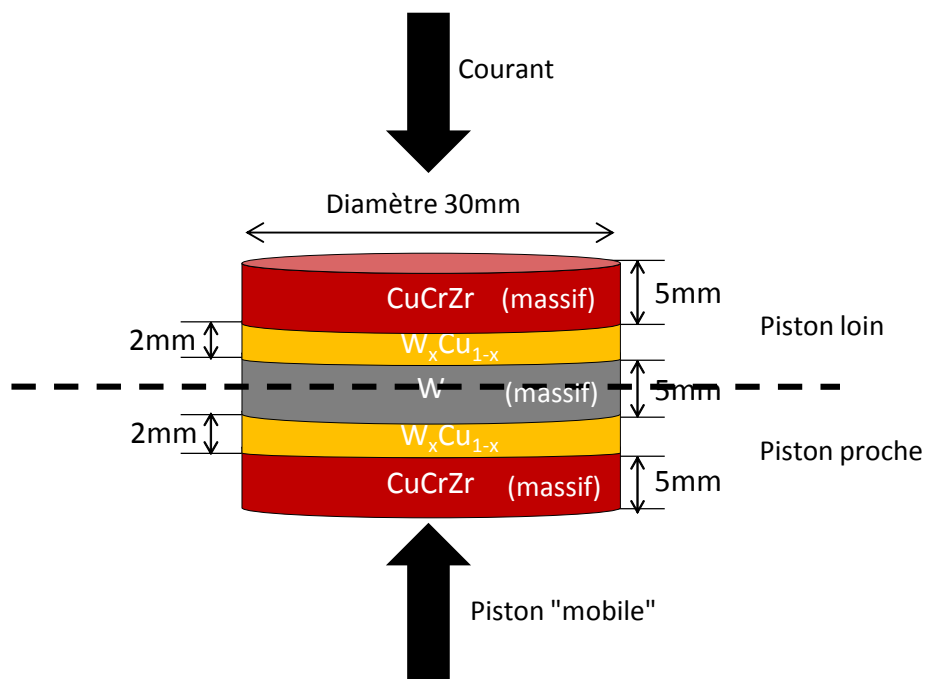


Figure 4-1 : Représentation schématique des assemblages $W/W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ (S)

1.2. Courbes de déplacement des assemblages

Lors du frittage des différents assemblages, le déplacement des pistons est enregistré. Le déplacement des pistons permet de suivre pas à pas la densification des poudres W_xCu_{1-x} . Suivant la composition chimique des poudres W_xCu_{1-x} , la masse de poudre introduite dans le moule, correspondant à une épaisseur de 2 mm, est différente. Le Tableau 4-1 donne la masse de poudre W_xCu_{1-x} introduite dans le moule suivant la nature du mélange W_xCu_{1-x} .

Nature de la poudre W_xCu_{1-x}	Masse (g)
$W_{40}Cu_{60}$	16,1
$W_{60}Cu_{40}$	18,7
$W_{80}Cu_{20}$	22,2

Tableau 4-1 : Masse de poudre introduite dans le moule correspondant à une épaisseur de 2 mm

Le comportement vis-à-vis du frittage étant dépendant de la concentration de cuivre de la couche intercalaire W_xCu_{1-x} , la comparaison des courbes de déplacement en fonction de la nature de la poudre W_xCu_{1-x} nécessite une normalisation du déplacement par rapport à la masse de poudre introduite. La courbe obtenue après normalisation est nommée courbe de déplacement/masse.

1.3. Intégrité des assemblages

Le frittage de deux matériaux engendre des contraintes résiduelles dans la pièce, au niveau de l'interface mais aussi dans les blocs de tungstène et de CuCrZr, et peut alors mener à des délaminations ou à des fissures (Figure 4-2) [Bordia, 1993]. Les délaminations sont des fissures au niveau des interfaces limitant l'intégrité des assemblages. Si un matériau commence à fritter (cuivre) alors que le second est toujours en train de se déformer (tungstène), des fissures de délamination apparaîtront à l'interface [Hillman, 1996]. Un assemblage ne présentant aucune délamination sera défini comme intègre dans la suite de l'étude. Certains auteurs [Ravi, 2006], [Green, 2008], [Pascal, 2012], ont souligné les facteurs pouvant conduire à ces endommagements, qui sont :

- La différence de vitesse de déformation due au retrait différentiel de chaque couche.
- La différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches.

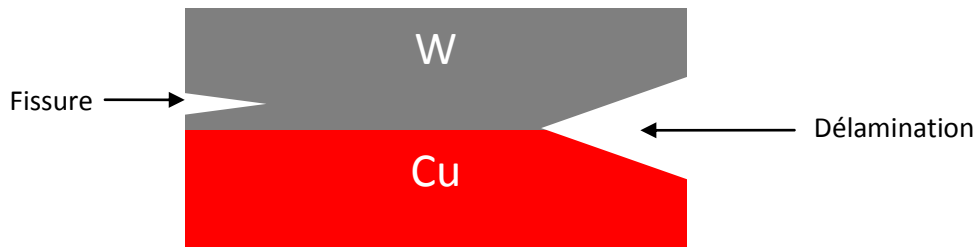


Figure 4-2 : Défauts liés au frittage de multicouches

1.4. Caractérisation des assemblages

Afin de caractériser par MEB les différentes couches des assemblages, les échantillons ont été préparés suivant le même mode opératoire. Après démoulage, les assemblages sont sablés afin d'éliminer la feuille de papyex toujours présente sur la surface de l'échantillon. L'échantillon est ensuite découpé puis poli en utilisant du papier de polissage en SiC comme suit :

- 1) Papier de polissage grid 80, 3 min, 500 tr/min
- 2) Papier de polissage grid 800, 5 min, 500 tr/min
- 3) Papier de polissage grid 1000, 5 min, 500 tr/min
- 4) Papier de polissage grid 1200, 5 min, 500 tr/min
- 5) Finition : suspension diamantée 1 μ m, 10 min, 500 tr/min

La surface est observée au MEB après l'étape de finition. Une micrographie MEB à faible grandissement (x25) est réalisée afin d'observer sur la même micrographie l'ensemble des matériaux et des interfaces présents dans chacune des zones précédemment citées (piston proche et piston loin). Sur ces micrographies, une cartographie EDX est ensuite réalisée afin de déterminer la composition chimique élémentaire des différentes couches. Pour l'ensemble des cartographies EDX présentées dans cette étude, la couleur verte représente le tungstène ($M\alpha_1$) et la couleur rouge correspond au cuivre ($K\alpha_1$). La concentration moyenne de chaque élément est déterminée par la moyenne des concentrations le long de plusieurs lignes (Figure 4-3). Chaque zone de la cartographie représente l'analyse d'une surface de $200\ \mu\text{m}$ par $50\ \mu\text{m}$ soit $10000\ \mu\text{m}^2$.

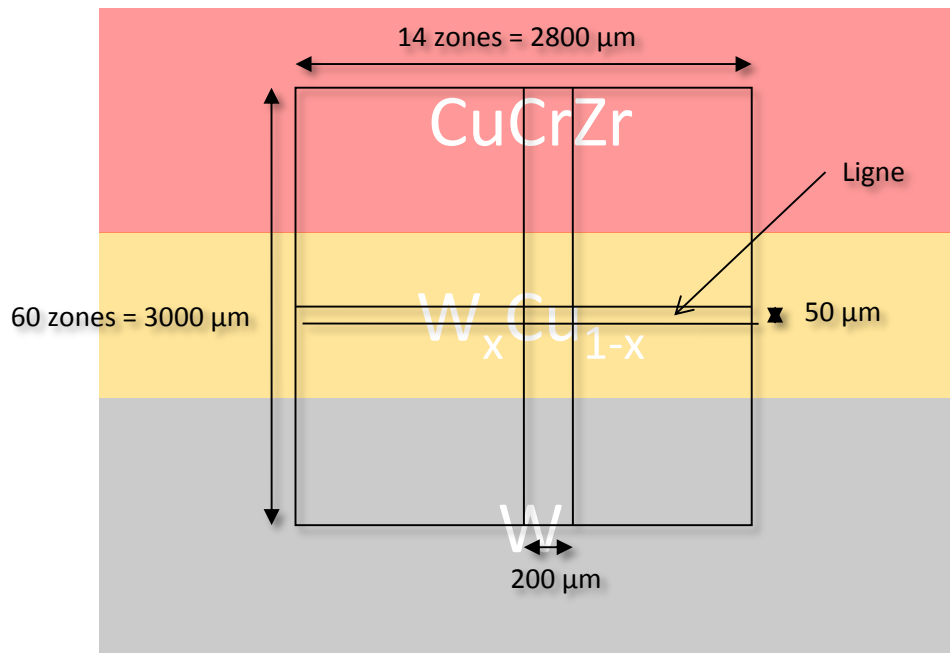


Figure 4-3 : Représentation des zones utilisées pour déterminer la concentration moyenne de chaque élément sur la cartographie EDX

Chaque interface, c'est-à-dire "la frontière" entre deux matériaux de nature différente, est observée par MEB à deux grandissements différents : x 250 et x 2000. Pour chaque observation, la position de l'interface est localisée par une droite en pointillés. Une zone où les concentrations en tungstène et en cuivre évoluent entre les deux matériaux (proche de l'interface) est nommée : zone de transition. La Figure 4-4 montre une interface et une zone de transition entre le tungstène et la couche W_xCu_{1-x} .

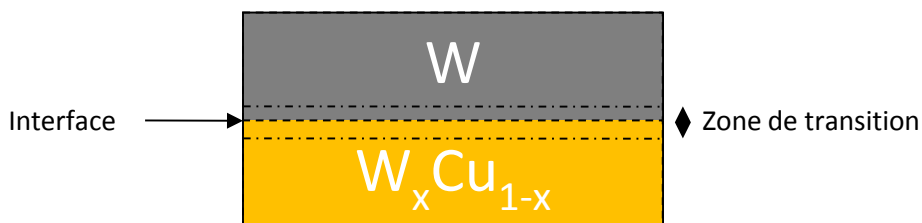


Figure 4-4 : Représentation schématique d'une interface et d'une zone de transition entre le W et la couche W_xCu_{1-x}

L'utilisation d'un plot de tungstène fritté préalablement dans les assemblages garantit la planéité de l'interface W/W_xCu_{1-x} . La planéité de l'interface $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ est également garantie par l'utilisation d'un plot de CuCrZr. Néanmoins, pour les interfaces W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} la planéité n'est pas

garantie, si bien qu'une attention particulière devra être portée sur la mesure de l'épaisseur de la zone de transition. En effet, si la surface de la poudre W_xCu_{1-x} n'est pas plane, lors de l'introduction de la poudre W_yCu_{1-y} l'interface ne sera pas plane. Si l'interface n'est pas plane (Figure 4-5), la mesure de l'épaisseur de la zone de transition peut être faussée.

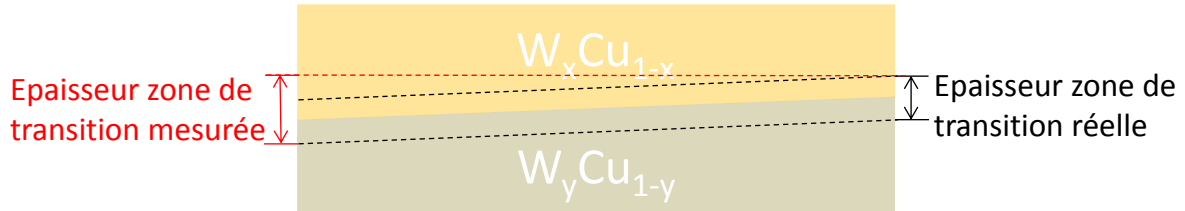


Figure 4-5 : Représentation schématique des zones de mesure de composition par rapport à une interface non plane

L'optimisation des conditions d'assemblage/frittage s'effectue au regard de l'intégrité de l'assemblage et de la présence de fissures dans les différents matériaux (blocs de tungstène et de CuCrZr).

2. Optimisation des conditions d'assemblage des monocouches

2.1. Optimisation des conditions d'assemblage/frittage

Les conditions de frittage de la poudre $W_{40}Cu_{60}$ seule ($\{1000\text{ °C}, 10\text{ min}, 100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}, 75\text{ MPa}, \text{vide}\}$) ont été appliquées pour réaliser un assemblage **W/W₄₀Cu₆₀/CuCrZr (S)**. La Figure 4-6 montre un assemblage intègre même après la découpe et le polissage de la tranche. Sur la photographie, le tungstène est observé au centre des deux couches de $W_{40}Cu_{60}$. De façon symétrique, les interfaces W/W₄₀Cu₆₀ et W₄₀Cu₆₀/CuCrZr sont intègres quelle que soit la zone étudiée. Des fissures dans le tungstène sont toutefois observées. Ces fissures apparaissent de la périphérie vers le centre du tungstène à mi-hauteur du plot de tungstène.

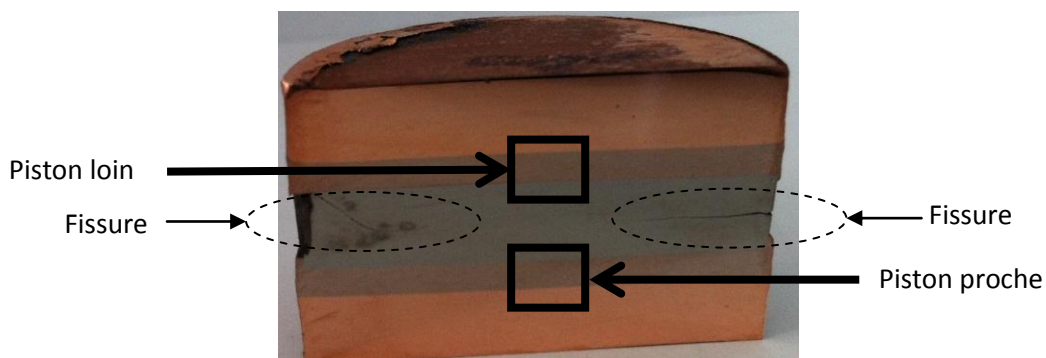


Figure 4-6 : Photographie de la coupe de l'assemblage symétrique W/W₄₀Cu₆₀/CuCrZr, $\{1000\text{ °C}, 10\text{ min}, 100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}, 75\text{ MPa}, \text{vide}\}$

De la même manière, les conditions de frittage suivantes $\{1050\text{ °C}, 10\text{ min}, 100\text{ °C}/\text{min}^{-1}, 100\text{ MPa}, \text{vide}\}$ ont été utilisées pour réaliser un assemblage contenant une couche de $W_{60}Cu_{40}$. La température de 1050 °C est cependant trop élevée pour effectuer des assemblages contenant du CuCrZr. En effet, des billes de CuCrZr sont observées (Figure 4-7 (a)) à l'extérieur de la matrice. Ces

billes sont dues à la fusion du CuCrZr qui est ressorti de la matrice. Ainsi, une température de 1000 °C sera utilisée en présence de CuCrZr. Afin de réduire les risques de fusion du cuivre, la pression d'assemblage est également réduite de 100 MPa à 75 MPa. La Figure 4-7 (b) montre la coupe de l'assemblage **W/W₆₀Cu₄₀/CuCrZr (S)** et réalisé suivant les conditions : **{1000 °C, 20 min, 100 °C/min⁻¹, 75 MPa, vide}**. Les mêmes observations que pour l'assemblage constitué d'une couche W₄₀Cu₆₀ peuvent être faites c'est-à-dire que ce dernier est intègre même si des fissures sont observées dans le tungstène de la périphérie vers le centre. De façon symétrique, les interfaces W/W₆₀Cu₄₀ et W₆₀Cu₄₀/CuCrZr sont intègres quelle que soit la zone étudiée

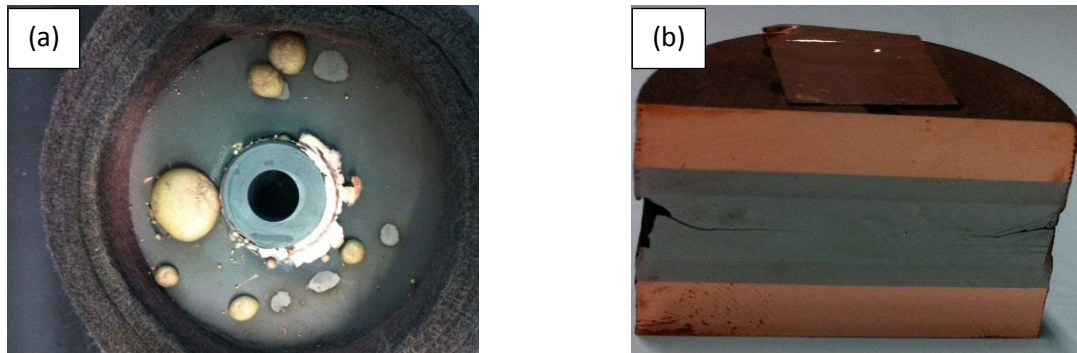


Figure 4-7 : Photographie de (a) la matrice après frittage à 1050°C et (b) de la coupe de l'assemblage W/W₆₀Cu₄₀/CuCrZr

Enfin, les conditions de frittage de la poudre W₈₀Cu₂₀ seule (**{1050 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}**) ont été utilisées pour réaliser un assemblage W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S). Toutefois, pour éviter la fusion du cuivre, il a été décidé de réaliser cet assemblage à 1000 °C. La Figure 4-8 (a) montre cet assemblage après démoulage. La partie grise est un morceau de tungstène qui est resté lié à la couche W₈₀Cu₂₀. L'autre partie du tungstène s'est dissociée de l'assemblage lors du démoulage. Un temps de palier de 10 min à 1000 °C n'est donc pas suffisant pour obtenir un assemblage intègre. Ainsi, lorsque le temps de palier est de 20 min, la surface de tungstène adhérente à la couche de W₈₀Cu₂₀ est plus importante que pour un temps de palier de 10 min (Figure 4-8 (b)).

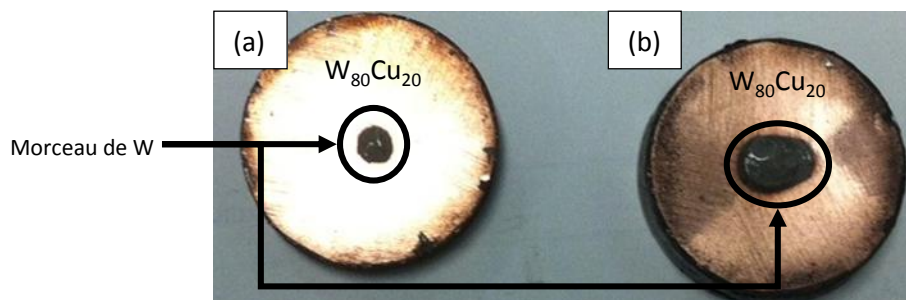


Figure 4-8 : Photographies des assemblages W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S) frittés pendant (a) 10min et (b) 20min

La Figure 4-9 montre l'assemblage **W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S)** réalisé suivant les conditions **{1000 °C, 40 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}**. Suivant ces conditions, l'assemblage est intègre sur toute la surface. De plus, aucune fissure n'est observée dans le tungstène. Les calculs par éléments finis, qui montrent qu'une couche de W₈₀Cu₂₀ permet de diminuer les contraintes dans le tungstène et ainsi réduire la probabilité de fissuration du tungstène, sont validés. Il est possible de conclure que plus la

quantité de tungstène présente dans la couche W_xCu_{1-x} est importante plus le temps de palier doit être important pour permettre la formation des interfaces W/ W_xCu_{1-x} .

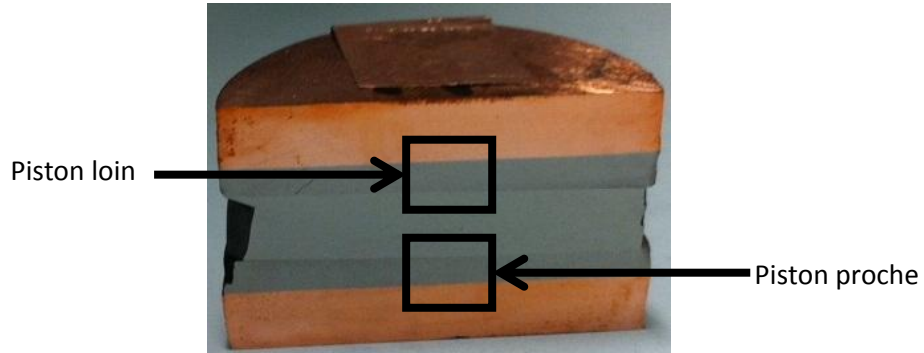


Figure 4-9 : Photographie de la coupe de l'assemblage W/ $W_{80}Cu_{20}$ /CuCrZr (S) fritté suivant les conditions {1000 °C, 40 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}

Les conditions optimisées d'assemblage/frittage entre un plot de tungstène et un plot de CuCrZr en utilisant une couche intercalaire W_xCu_{1-x} sont {1000 °C, 40 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}. La réalisation d'un assemblage composé de CuCrZr à 1000 °C modifie les propriétés mécaniques de ce matériau. Il est possible de restituer ses propriétés mécaniques par l'application d'un traitement thermique sur le composant [Merola, 2002]. Les conditions d'assemblage/frittage des assemblages étant différentes des conditions de frittage des poudres seules, le comportement lors du chauffage des couches intercalaires doit être étudiés. De plus, des fissures ayant été observées dans le tungstène après démoulage, il apparaît nécessaire d'établir un critère permettant de qualifier l'intégrité de l'assemblage.

2.2. Critère d'intégrité des assemblages

Les courbes de déplacement/masse, définies précédemment, des différents assemblages W/ $W_{80}Cu_{20}$ /CuCrZr (S) ont été tracées en fonction du temps de palier. L'observation des courbes de déplacement/masse des assemblages W/ $W_{80}Cu_{20}$ /CuCrZr (S) (Figure 4-10) montre que la valeur absolue à 500 °C de ce ratio (Dm_{500}) augmente lorsque le temps de palier à 1000 °C augmente.

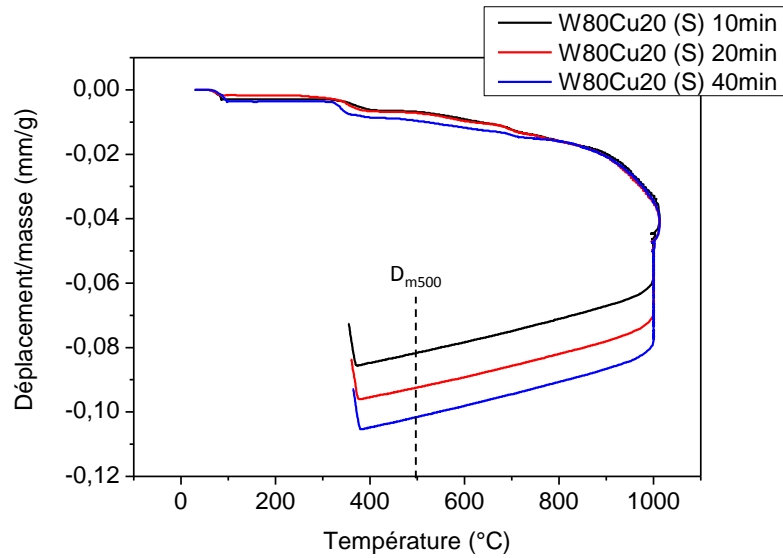


Figure 4-10 : Déplacement/masse en fonction de la température des assemblages W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S) et, en fonction de la durée de palier à 1000 °C

La Figure 4-11 montre l'évolution de D_{m500} en fonction du temps de palier des assemblages W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S). Une photographie de l'état de ces assemblages est également représentée sur la figure. Il semble donc qu'il existe une valeur du ratio déplacement/masse limite pour laquelle il y a intégrité de l'assemblage W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S). Cette valeur est comprise entre 0,092 et 0,10 mm.g⁻¹. L'affinement de cette valeur est possible par la détermination de D_{m500} des autres assemblages W/W₆₀Cu₄₀/CuCrZr (S) et W/W₄₀Cu₆₀/CuCrZr (S).

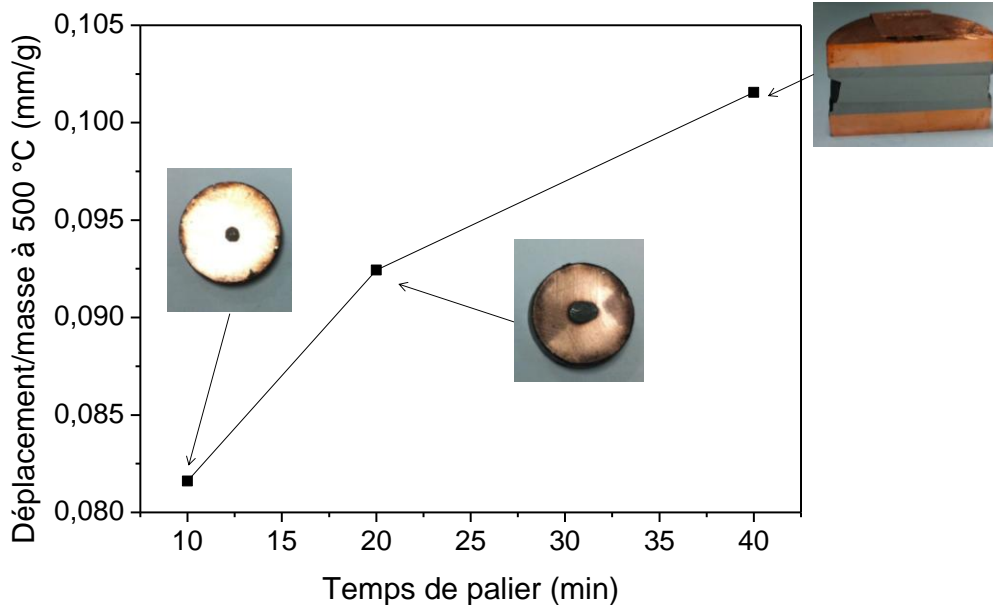


Figure 4-11 : Évolution du ratio déplacement/masse à 500 °C en fonction du temps de palier des assemblages W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S)

La Figure 4-12 montre D_{m500} en fonction du temps de palier de tous les assemblages monocouches W/W_xCu_{1-x}/CuCrZr (S) réalisés. Après analyse de l'intégrité des assemblages, deux zones, dans la Figure 4-12, ont pu être définies mettant ainsi en évidence un critère sur la valeur du ratio D_{m500} . Ce critère sera noté D_{mc} :

- Si $D_{m500} > D_{mc}$, alors l'assemblage est intègre,
- Si $D_{m500} < D_{mc}$, alors l'assemblage n'est pas intègre.

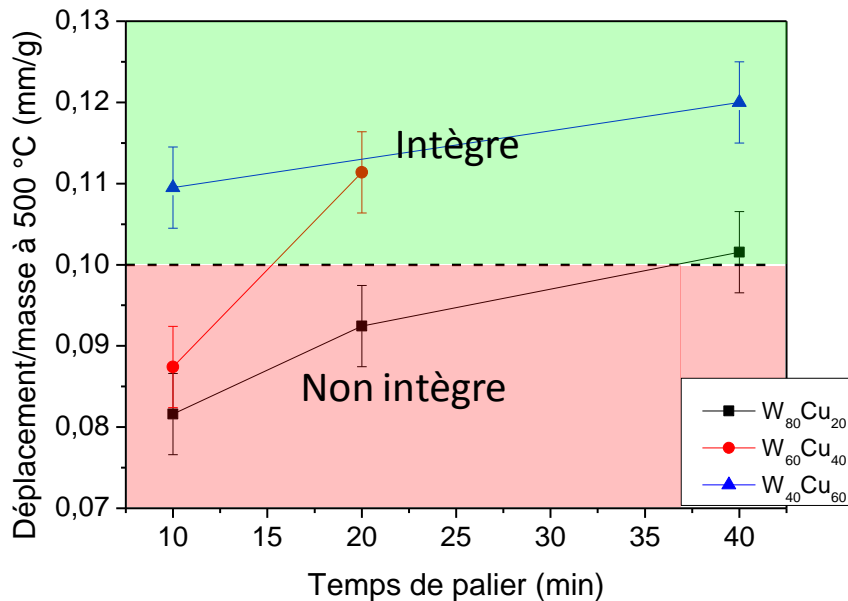


Figure 4-12 : Déplacement/masse à 500 °C (D_{m500}) des assemblages W/ $W_{80}Cu_{20}$ /CuCrZr (S), W/ $W_{60}Cu_{40}$ /CuCrZr (S) et W/ $W_{40}Cu_{60}$ /CuCrZr (S) en fonction du temps de palier

Les conditions d'assemblage/frittage ont été optimisées pour chaque couche intercalaire W_xCu_{1-x} . Un paramètre pertinent indiquant l'intégrité de l'assemblage a été défini correspondant à une délamination des couches au niveau de l'interface. La microstructure des couches intercalaires est caractérisée dans la suite de ce chapitre. En effet, la température d'assemblage/frittage étant inférieure à la température de frittage des mélanges de poudres de compositions $W_{80}Cu_{20}$ et $W_{60}Cu_{40}$ (1050 °C), la densité relative des couches intercalaires risque donc d'être inférieure à celle mesurée lors du frittage des mélanges W_xCu_{1-x} seuls.

2.3. Caractérisation des couches intercalaires W_xCu_{1-x}

La densité et la composition chimique de ces couches intercalaires sont mesurées à partir de l'observation des couches intercalaires par MEB-EDX. Il a été décidé de travailler uniquement sur la couche intercalaire de la zone piston proche. Connaissant la masse de poudre introduite, la densité relative de la couche intercalaire est déterminée en mesurant l'épaisseur de la couche intercalaire.

Les cartographies EDX des assemblages monocouches (a) W/ $W_{40}Cu_{60}$ /CuCrZr (S), (b) W/ $W_{60}Cu_{40}$ /CuCrZr (S) et (c) W/ $W_{80}Cu_{20}$ /CuCrZr (S) sont représentées sur les Figures 4-13 (a), (b) et (c). Pour chaque cartographie EDX, la couche intercalaire W_xCu_{1-x} est observée entre le tungstène et le CuCrZr. Le tungstène et le cuivre n'étant pas miscibles, les couches intercalaires sont constituées d'un mélange de tungstène et de cuivre. Ces figures montrent que la proportion en tungstène et en cuivre est différente suivant la couche intercalaire qui compose l'assemblage. En effet, la proportion de tungstène dans la couche intercalaire W_xCu_{1-x} augmente lorsque l'on passe du système

W/W₄₀Cu₆₀/CuCrZr (S) (Figure 4-13 (a)), au système W/W₆₀Cu₄₀/CuCrZr (S) (Figure 4-13 (b)), jusqu'au système W/W₈₀Cu₂₀/CuCrZr (S) (Figure 4-13 (c)). Ces observations mettent bien en évidence l'avantage de la métallurgie des poudres pour moduler des compositions chimiques.

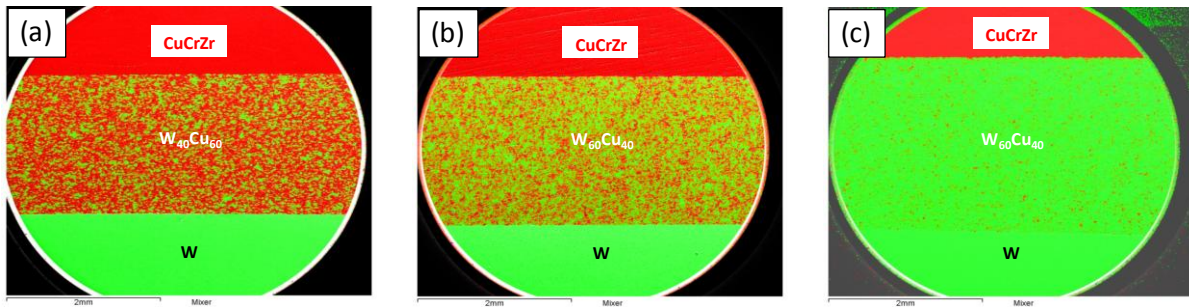


Figure 4-13 : Cartographies EDX des assemblages symétriques composés d'une couche de composition chimique (a) W₄₀Cu₆₀, (b) W₆₀Cu₄₀ et (c) W₈₀Cu₂₀

Le Tableau 4-2 montre les densités relatives des couches intercalaires calculées à partir de la masse introduite de poudre et de l'épaisseur mesurée. Les densités relatives des différentes couches après assemblage/frittage sont voisines des densités relatives obtenues lors du frittage des couches intercalaires W_xCu_{1-x}. La diminution de 50 °C de la température d'assemblage/frittage ne modifie donc pas de manière significative la densité relative de chaque couche positionnée dans l'assemblage W/W_xCu_{1-x}/CuCrZr (S).

Couche intercalaire	Masse (g)	Épaisseur (mm)	Densité relative (%)	Densité attendue (%)
W ₄₀ Cu ₆₀	16,3	2,04 ± 0,02	94,2 ± 0,3	94,2
W ₆₀ Cu ₄₀	18,9	2,14 ± 0,02	90,6 ± 0,3	90,6
W ₈₀ Cu ₂₀	22,5	2,51 ± 0,02	87,9 ± 0,3	88,1

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif de la masse introduite, de l'épaisseur après frittage et de la densité relative en fonction de la couche intercalaire

L'analyse des cartographies EDX, permet de déterminer des profils de composition en tungstène et/ou en cuivre des différentes couches qui composent les assemblages. Seuls le tungstène et le cuivre sont analysés.

Pour chaque assemblage composé d'une couche intercalaire W_xCu_{1-x}, le profil moyen de la teneur en cuivre est présenté sur la Figure 4-14. L'analyse des profils permet de vérifier (i) l'épaisseur de chaque couche, (ii) la composition chimique après assemblage/frittage et, (iii) l'épaisseur des zones de transition.

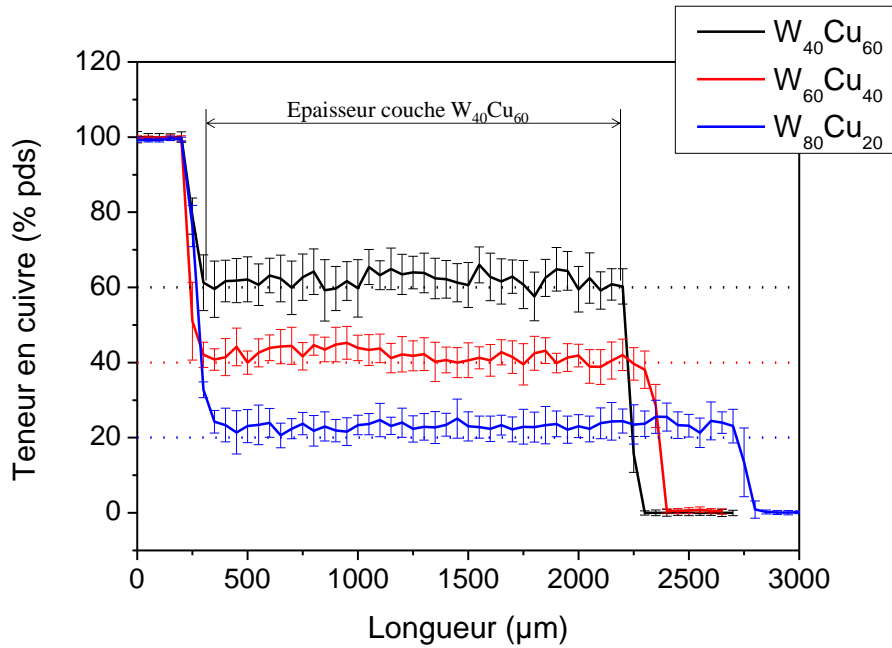


Figure 4-14 : Évolutions de la composition en cuivre des trois assemblages composés d'une couche intercalaire de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$

Le Tableau 4-3 regroupe l'ensemble des mesures d'épaisseurs des couches intercalaires et celles des zones de transition pour les interfaces W/W_xCu_{1-x} et $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$. L'épaisseur de la couche intercalaire est proche de l'épaisseur cible (2 mm). De plus, ces épaisseurs sont équivalentes aux épaisseurs mesurées à partir des micrographies MEB. Enfin, l'épaisseur de la zone de transition à l'interface W/W_xCu_{1-x} est de l'ordre de $100 \pm 50 \mu m$ pour tous les assemblages. L'épaisseur de la zone de transition à l'interface $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ est de l'ordre de $200 \pm 50 \mu m$ pour tous les assemblages.

Type d'assemblage	Épaisseur couche intercalaire (mm)	Épaisseur zone de transition à l'interface	Épaisseur zone de transition à l'interface
		W/W_xCu_{1-x} (μm)	$W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ (μm)
$W/W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S)	$1,90 \pm 0,05$	100 ± 50	200 ± 50
$W/W_{60}Cu_{40}/CuCrZr$ (S)	$2,00 \pm 0,05$	100 ± 50	200 ± 50
$W/W_{80}Cu_{20}/CuCrZr$ (S)	$2,35 \pm 0,05$	100 ± 50	200 ± 50

Tableau 4-3 : Épaisseurs de la couche intercalaire et des zones de transition au niveau des interfaces W/W_xCu_{1-x} et $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ en fonction du type d'assemblage

Les conditions d'assemblage/frittage des échantillons composés d'une couche intercalaire ont été déterminées c'est-à-dire $\{1000 \text{ }^\circ\text{C}, 40 \text{ min}, 100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}, 75 \text{ MPa}, \text{vide}\}$. Les couches intercalaires ont été caractérisées afin de mesurer la densité. L'analyse des profils moyens de composition en tungstène et en cuivre des assemblages a permis de vérifier la composition chimique des couches intercalaires, ainsi que de mesurer géométriquement l'épaisseur de la zone de transition des interfaces W/W_xCu_{1-x} et $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$. Enfin, un critère sur la valeur de déplacement rapportée à la masse de poudre introduite dans l'échantillon a été déterminé afin de contrôler l'intégrité de l'assemblage. Ce critère est indépendant de la composition chimique de la couche intercalaire.

3. Conditions d'assemblage des multicouches

Des assemblages avec deux couches (bicouches) ou trois couches (tricouches) intercalaires comme couche de compliance sont ensuite réalisés. Pour cela, la nécessité d'une précompaction à froid des couches intercalaires est étudiée. Enfin, les conditions d'assemblage/frittage sont discutées.

3.1. Effet de la précompaction à froid sur la planéité des couches

Nous avons remarqué que sans précaution particulière, dès l'insertion de plusieurs couches de poudres W_xCu_{1-x} , une inhomogénéité d'épaisseur des couches intercalaires est mise en évidence. La Figure 4-15 montre un assemblage bicouche composé des deux couches intercalaires : $W_{80}Cu_{20}$ et $W_{40}Cu_{60}$. Dans cet assemblage, la couche de $W_{80}Cu_{20}$ est "insérée" dans la couche de $W_{40}Cu_{60}$.

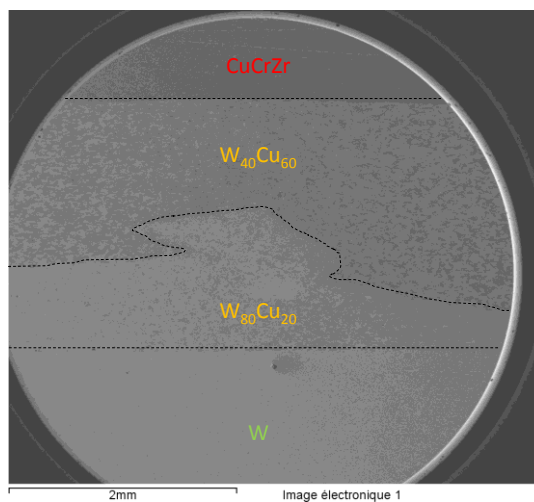


Figure 4-15 : Micrographie MEB de l'assemblage $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) sans précompaction

Afin de pallier cette difficulté, une précompaction à froid a été conduite sur chacune des couches intercalaires avant l'insertion de la suivante. La Figure 4-16 (a) montre la micrographie d'un assemblage bicouche. Dans ce cas, les couches semblent planes et de même épaisseur. Dans le cas de l'assemblage tricouche (Figure 4-16 (b)), chacune des couches de 0,7 mm semble être plane et de la même épaisseur tout le long de l'interface.

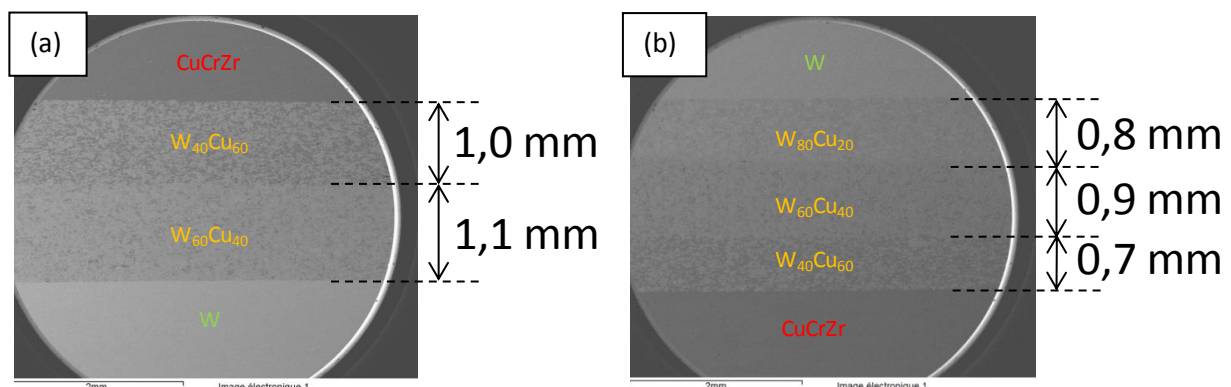


Figure 4-16 : Micrographies MEB de (a) l'assemblage bicouche $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) et de (b) l'assemblage tricouche $W/W_{80}Cu_{20}+W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S)

La précompaction est donc une solution pour obtenir des couches intercalaires planes le long de l'interface. L'homogénéité et la planéité des couches W_xCu_{1-x} étant maîtrisées, l'étude du comportement au frittage de ces assemblages multicouches est donc possible.

3.2. Conditions d'assemblage/frittage pour les assemblages bicouches

3.2.1. Préparation des assemblages bicouches

Les épaisseurs des couches intercalaires ont été déterminées via les calculs thermomécaniques au chapitre 3. L'épaisseur de chacune des couches $W_{40}Cu_{60}$ et $W_{60}Cu_{40}$ de l'assemblage bicouche $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) est de 1 mm. L'assemblage bicouche $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) est composé d'une couche intercalaire $W_{80}Cu_{20}$ d'une épaisseur de 0,5 mm et d'une couche intercalaire $W_{40}Cu_{60}$ d'une épaisseur de 1,5 mm.

En vue de fabriquer un assemblage bicouche, le cycle d'assemblage/frittage utilisé est celui qui avait été déterminé lors de l'étude des assemblages monocouches. Pour tous les assemblages, le cycle appliqué est donc : {1000 °C, 40 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}.

3.2.2. Critère d'intégrité des assemblages

La Figure 4-17 montre les courbes de déplacement/masse des assemblages bicouches. Les courbes de déplacement/masse des assemblages monocouches sont également présentées. Il est possible de noter que lors du chauffage, la courbe de déplacement/masse de l'assemblage $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) est voisine de la courbe de déplacement/masse de l'assemblage $W/W_{60}Cu_{40}/CuCrZr$ (S), alors que la courbe de l'assemblage $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) est comprise entre la courbe de l'assemblage $W/W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) et de l'assemblage $W/W_{60}Cu_{40}/CuCrZr$ (S).

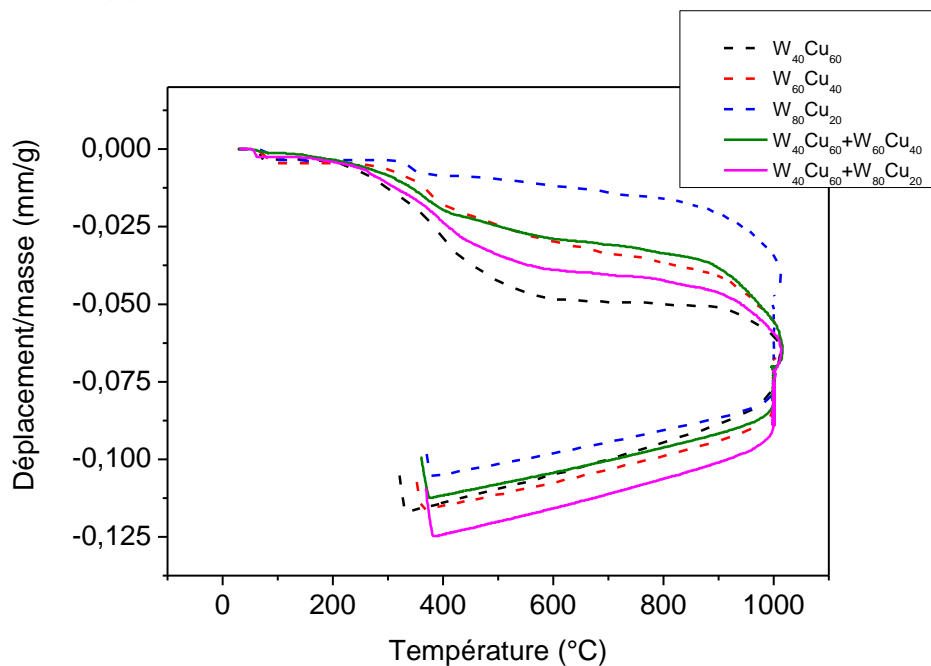


Figure 4-17 : Courbes de déplacement/masse des assemblages bicouches et des assemblages monocouches

La Figure 4-18 montre le ratio D_{m500} des assemblages bicouches réalisés en fonction du temps de palier. La photographie de la tranche de chacun des assemblages est également présentée. Les photographies des assemblages bicouches frittés pendant 40 min montrent des assemblages intègres. De plus, la valeur D_{m500} des assemblages bicouches frittés pendant 40 min est supérieure au critère D_{mc} proposé précédemment. Ce critère peut donc également être appliqué aux assemblages bicouches.

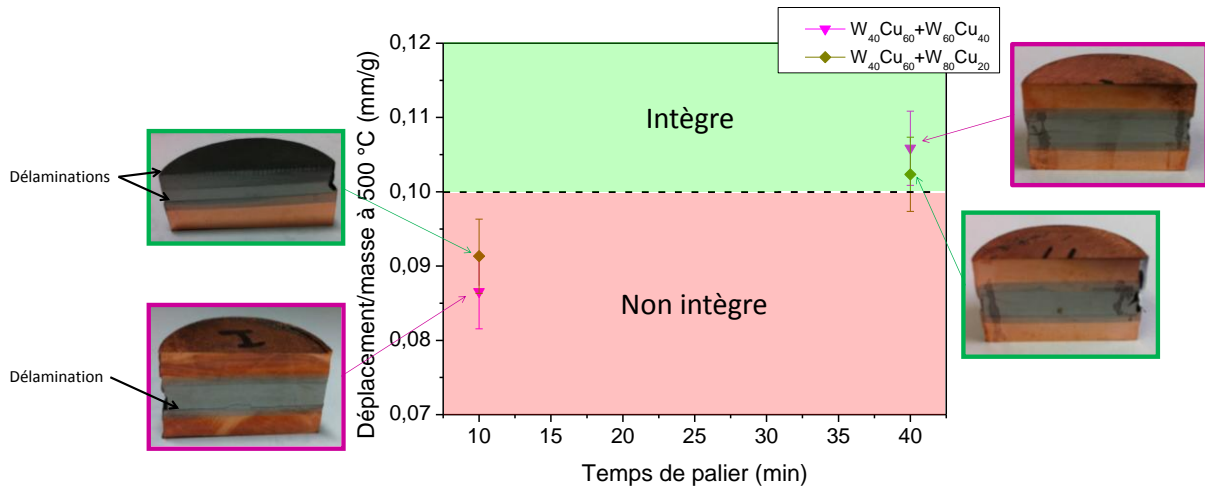


Figure 4-18 : D_{m500} des assemblages bicouches $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) et $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) en fonction du temps de palier

Les conditions d'assemblage/frittage ont permis d'obtenir des assemblages intègres. De plus, le critère D_{mc} établi lors de l'étude des assemblages monocouches est également valide pour les assemblages bicouches qui ont été réalisés. Les couches intercalaires sont caractérisées dans la suite.

3.2.3. Caractérisation des couches intercalaires

Les cartographies EDX des assemblages bicouches $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) (Figure 4-19 (a)) et $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) (Figure 4-19 (b)) montrent les différentes couches présentes dans les assemblages. Ces différentes couches sont observables par la différence de contraste chimique due à une différence de composition chimique. L'efficacité de la précompaction à froid est vérifiée par la bonne planéité des couches. Ces figures montrent l'augmentation de la concentration en tungstène des couches intercalaires de la couche de $CuCrZr$ vers la couche de tungstène.

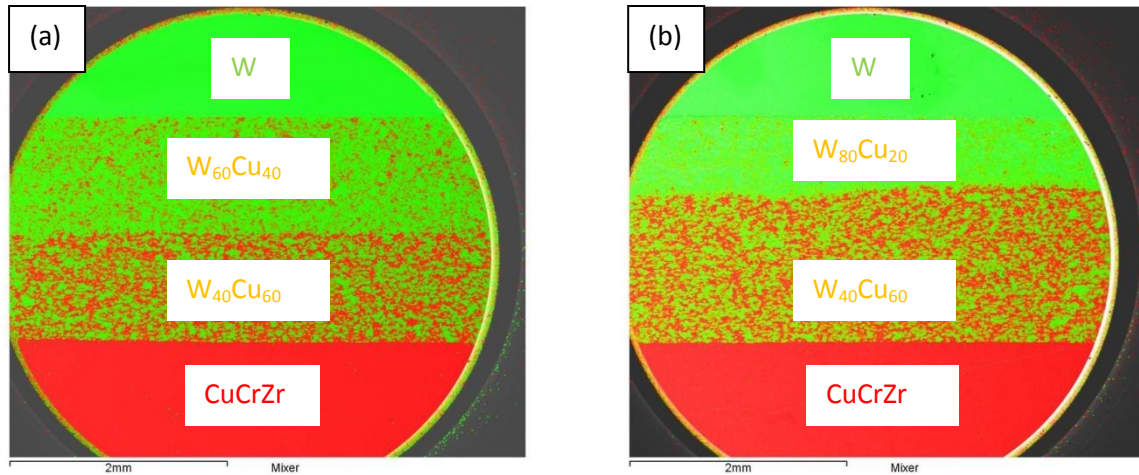


Figure 4-19 : Cartographies EDX des assemblages bicouches (a) W/W₆₀Cu₄₀+W₄₀Cu₆₀/CuCrZr (S) et (b) W/W₈₀Cu₂₀+W₆₀Cu₄₀/CuCrZr (S)

Le Tableau 4-4 montre les épaisseurs de chacune des couches intercalaires qui composent les assemblages bicouches. La densité relative de chacune des couches est également présentée dans le Tableau 4-4, les valeurs de densités des couches intercalaires des assemblages bicouches sont proches de celles obtenues sur des matériaux seuls.

Composition des assemblages	Épaisseur mesurée (mm)	Densité mesurée (%)	Densité attendue (%)
W ₆₀ Cu ₄₀	1,05 ± 0,01	90,5 ± 0,04	90,6
W ₄₀ Cu ₆₀	0,95 ± 0,01	94,1 ± 0,02	94,2
W ₈₀ Cu ₂₀	0,60 ± 0,01	86,4 ± 0,04	88,1
W ₄₀ Cu ₆₀	1,35 ± 0,01	93,9 ± 0,03	94,2

Tableau 4-4 : Épaisseurs mesurées et densités relatives déduites de chacune des couches intercalaires des assemblages bicouches

Les cartographies EDX des différentes zones étudiées permettent d'obtenir le profil moyen de la teneur en cuivre des zones étudiées. La Figure 4-20 est la représentation de l'évolution de la quantité moyenne en cuivre des assemblages bicouches. Les compositions chimiques mesurées sur les assemblages bicouches correspondent à la composition chimique des poudres. Les épaisseurs des couches W₄₀Cu₆₀ sont de 1,05 ± 0,05 mm pour le premier assemblage et de 0,95 ± 0,05 mm pour le second. L'épaisseur de la couche W₆₀Cu₄₀ est de 1,05 ± 0,05 mm et l'épaisseur de la couche W₈₀Cu₂₀ est de 0,60 ± 0,05 mm. Les épaisseurs mesurées et celles visées étant proches, le protocole de préparation de ces assemblages établi précédemment est validé. De façon plus générale, ce résultat valide l'utilisation de la métallurgie des poudres comme moyen pour mettre en forme un MGF composé de deux couches de composition chimique différente du tungstène jusqu'au bloc de CuCrZr.

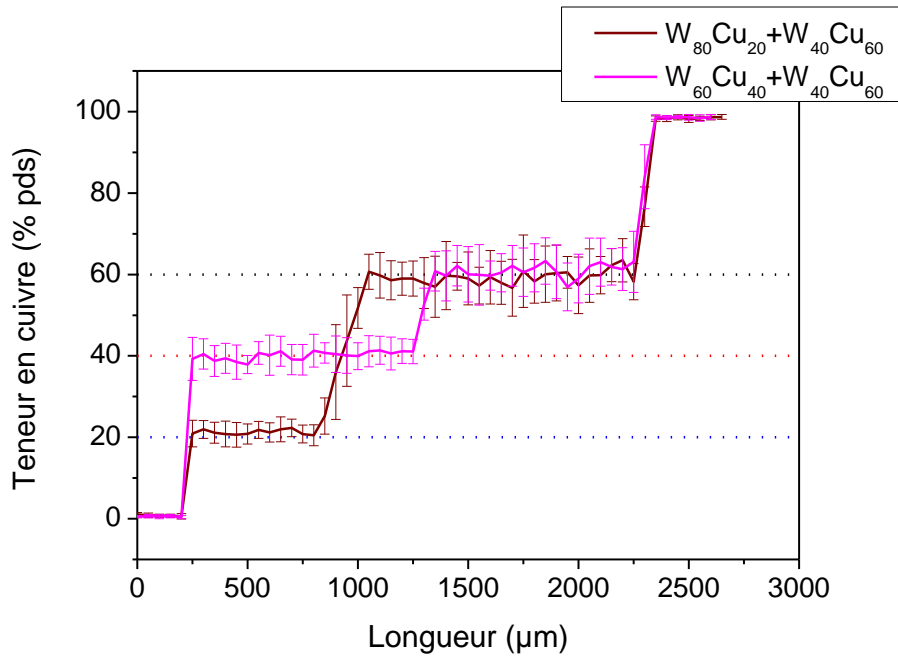


Figure 4-20 : Profils de composition en cuivre au sein des assemblages bicouches $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) et $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S)

A partir de la Figure 4-20, il a été possible de déterminer l'épaisseur de chaque zone de transition aux interfaces. Les épaisseurs mesurées sont regroupées dans le Tableau 4-5. L'épaisseur de la zone de transition à l'interface W/W_xCu_{1-x} des deux assemblages bicouches est voisine de 50 μm . L'épaisseur de la zone de transition à l'interface $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ est, quant à elle, de 150 μm pour les deux assemblages bicouches. Ces épaisseurs sont voisines de celles mesurées dans les zones de transition des assemblages monocouches. L'épaisseur de la zone de transition à l'interface W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} est différente suivant l'assemblage bicouche étudié. Cette différence peut être due à la planéité des couches.

Ces résultats montrent clairement que l'épaisseur de la zone de transition au niveau de l'interface W/W_xCu_{1-x} n'est pas dépendante de la composition chimique de couche intercalaire.

Type d'assemblage	Épaisseur de la zone de transition à l'interface (μm)		
	W/W_xCu_{1-x}	W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y}	$W_yCu_{1-y}/CuCrZr$
$W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}$	50	150	150
$W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}$	50	300	150

Tableau 4-5 : Épaisseurs de la zone de transition aux interfaces W/W_xCu_{1-x} , W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} et $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ des assemblages bicouches $W/W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) et $W/W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S)

L'assemblage/frittage d'un échantillon composé de trois couches (tricouche) sera réalisé, dans la suite en utilisant une démarche similaire.

3.3. Conditions d'assemblage/frittage pour les assemblages tricouches

3.3.1. Préparation des assemblages tricouches

Dans le chapitre 3, à partir de la simulation, l'assemblage tricouche permettant de minimiser les contraintes générées dans le tungstène et les déformations induites dans le CuCrZr a été défini ; il est constitué d'une couche de 0,4 mm de $W_{40}Cu_{60}$, de 0,2 mm de $W_{60}Cu_{40}$ et de 1,4 mm de $W_{80}Cu_{20}$, noté tricouche 4-2-14. Ces épaisseurs sont introduites entre un plot de tungstène et d'un plot de CuCrZr. Cet assemblage est assemblé/fritté suivant les conditions {1000 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}.

3.3.2. Critère d'intégrité des assemblages

La Figure 4-21 montre la courbe de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 4-2-14. Pour rappels, les courbes de déplacement/masse des assemblages monocouches sont également présentées dans la figure. Lors du chauffage, la courbe de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 4-2-14 est comprise entre la courbe de l'assemblage W/ $W_{80}Cu_{20}$ /CuCrZr (S) et de l'assemblage W/ $W_{60}Cu_{40}$ /CuCrZr (S).

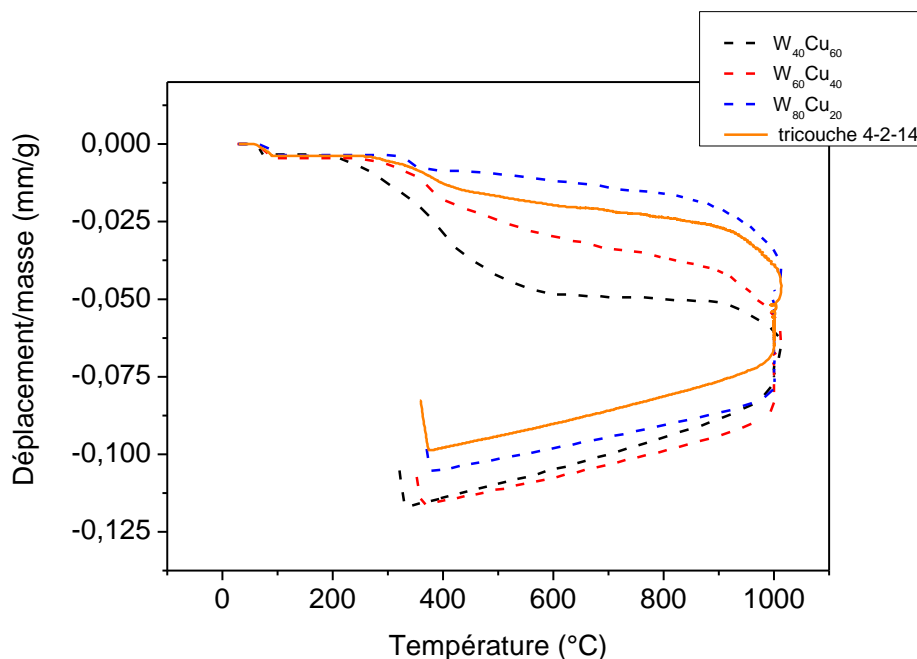


Figure 4-21 : Courbes de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 4-2-14 et des assemblages monocouches

La Figure 4-22 montre les différentes couches de l'assemblage tricouche 4-2-14. Au regard de la délamination observée à l'interface W/ $W_{80}Cu_{20}$ de l'assemblage tricouche 4-2-14, un temps de 10 min n'est pas suffisant pour obtenir un assemblage intègre. De plus, la couche intercalaire $W_{60}Cu_{40}$ n'est pas présente entre les couches $W_{80}Cu_{20}$ et $W_{40}Cu_{60}$ tout le long de l'échantillon. Cela indique qu'une épaisseur de 0,2 mm est difficile à maîtriser même lorsqu'une précompaction à froid est appliquée.

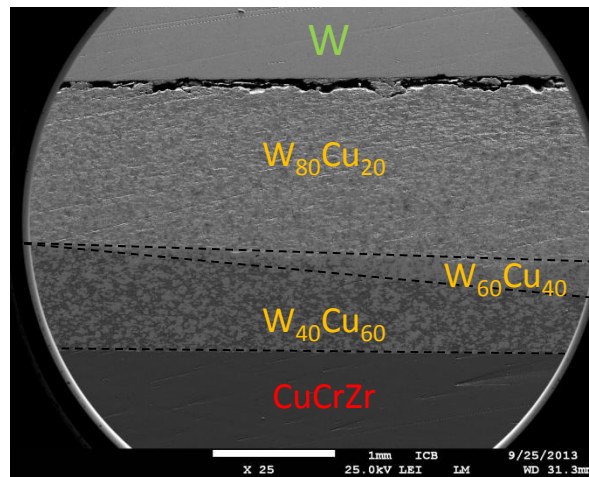


Figure 4-22 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'assemblage tricouche 4-2-14

A partir de ce constat, il a été décidé de modifier l'épaisseur des couches en réalisant un MGF composé de trois couches intercalaires de composition chimique différente mais de même épaisseur. Cet assemblage, noté tricouche 7-7-7 est assemblé/fritté suivant les conditions {1000 °C, 40 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}. L'épaisseur de chacune des couches intercalaires a été augmentée afin de s'assurer de la planéité de ces couches intercalaires. La Figure 4-23 montre la courbe de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 7-7-7 est voisine de celle de l'assemblage W/W₆₀Cu₄₀/CuCrZr (S) (Figure 4-23).

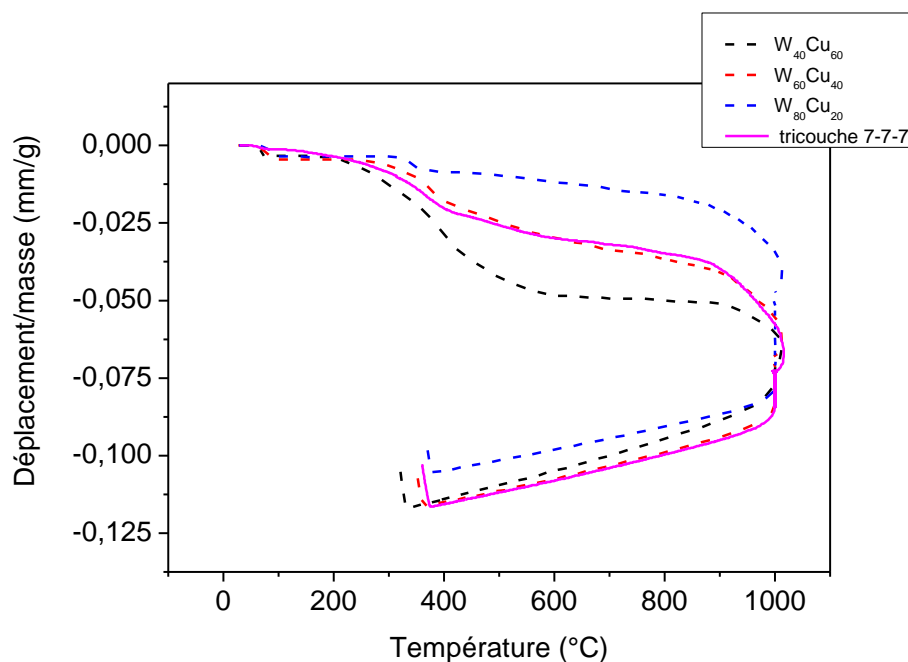


Figure 4-23 : Courbes de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 7-7-7 et des assemblages monocouches

La Figure 4-24 montre le D_{m500} de chacun des assemblages tricouches en fonction du temps de palier. L'état de chacun des assemblages via les micrographies MEB des assemblages est représenté sur cette figure. A l'observation de l'état de l'assemblage tricouche 7-7-7, celui-ci est intègre et l'épaisseur de chacune des couches est contrôlée. En comparant le ratio D_{m500} des assemblages tricouches 4-2-14 et 7-7-7 de la Figure 4-24, celle-ci peut être séparée en deux zones "intègre" et

"non intègre", et dans ce cas le critère D_{mc} est de $0,10 \text{ mm.g}^{-1}$. Il est donc possible de conclure que le critère D_{mc} de $0,10 \text{ mm.g}^{-1}$ peut également être appliqué à tous les assemblages réalisés indépendamment de la configuration (monocouche, bicouche, tricouche) et des matériaux de la couche de compliance ($W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$).

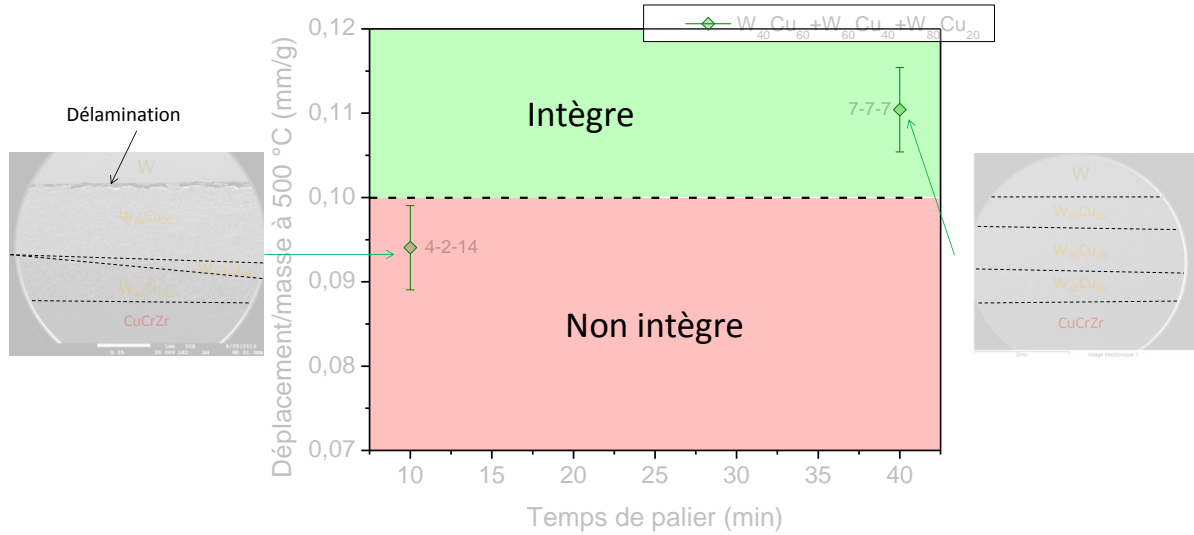


Figure 4-24 : D_{m500} des assemblages tricouches en fonction du temps de palier

De la même manière que pour les assemblages bicouches, les conditions d'assemblage/frittage : $\{1000 \text{ °C}, 40 \text{ min}, 100 \text{ °C.min}^{-1}, 75 \text{ MPa}, \text{vide}\}$ permettent d'obtenir un assemblage tricouche 7-7-7 intègre. L'assemblage 4-2-14 n'étant pas intègre, seules les couches intercalaires de l'assemblage tricouche 7-7-7 seront caractérisées dans la suite de l'étude.

3.3.3. Caractérisation des couches intercalaires

La cartographie chimique établie via la microsonde EDX du MEB de l'assemblage tricouche 7-7-7 permet d'identifier les couches intercalaires (Figure 4-25). Les trois couches intercalaires sont qualitativement de la même épaisseur.

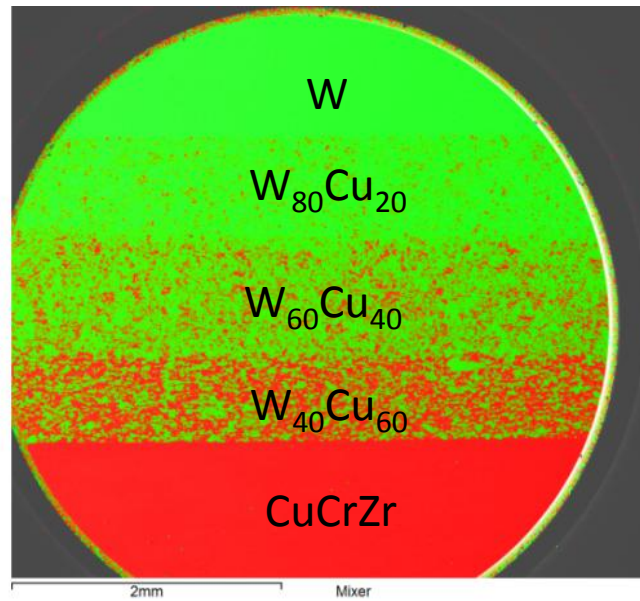


Figure 4-25 : Cartographie EDX de l'assemblage tricouche 7-7-7

La cartographie EDX des différentes zones étudiées permet d'obtenir la teneur moyenne en cuivre des différentes couches des assemblages. La Figure 4-26 est la représentation de la teneur moyenne en cuivre de l'assemblage tricouche 7-7-7. Les compositions chimiques des couches intercalaires sont voisines des compositions chimiques des poudres initiales. Cette figure montre que dans chaque couche intercalaire, l'épaisseur et la composition sont contrôlées par le remplissage du moule suivi d'une précompaction à froid. En plus de pouvoir moduler facilement la composition chimique des poudres W_xCu_{1-x} , la métallurgie des poudres permet un contrôle précis des épaisseurs si celles-ci sont suffisamment épaisses ($> 0,3$ mm).

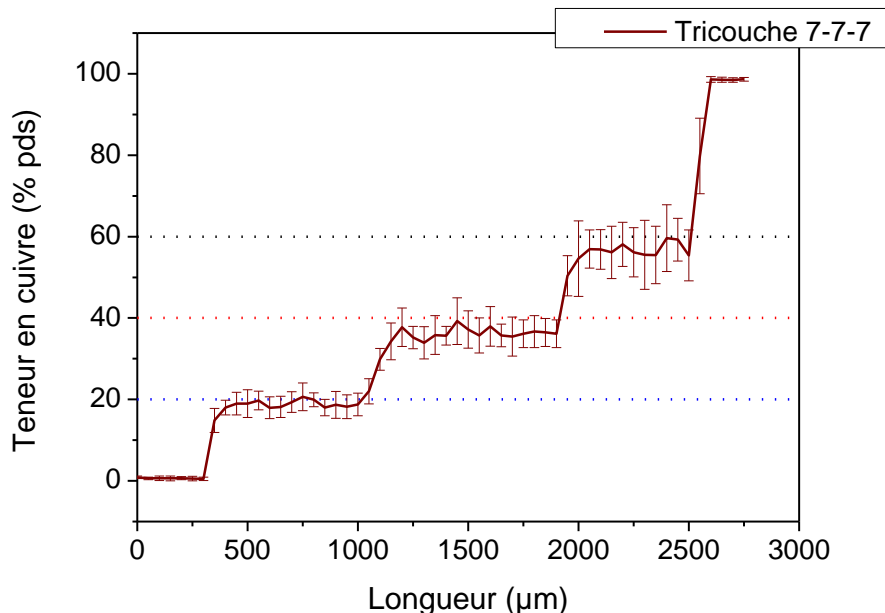


Figure 4-26 : Profil de composition en cuivre de l'assemblage tricouche 7-7-7

Le Tableau 4-6 montre l'épaisseur des zones de transition des différentes interfaces de l'assemblage tricouche 7-7-7. Les épaisseurs des zones de transition au niveau des interfaces $W/W_{80}Cu_{20}$ et

$W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ sont voisines des épaisseurs mesurées sur les assemblages bicouches. Il est possible de conclure que l'épaisseur de la zone de transition au niveau de l'interface W/W_xCu_{1-x} est indépendante de la composition chimique de la couche intercalaire. La même conclusion peut être appliquée à l'interface $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$.

Type d'assemblage	Épaisseur de la zone de transition à l'interface (μm)		
	$W/W_{80}Cu_{20}$	W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y}	$W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$
tricouche 7-7-7	50	200-400	150

Tableau 4-6 : Épaisseur de la zone de transition au niveau des interfaces W/W_xCu_{1-x} , W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} et $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ de l'assemblage tricouche 7-7-7

Les conditions d'assemblage/frittage : {1000 °C, 40 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide} permettent d'obtenir des assemblages intègres. Néanmoins, des fissures dans le tungstène sont toujours observables. La teneur en cuivre des couches intercalaires est égale à la teneur en cuivre des poudres initiales. De plus, l'épaisseur des couches intercalaires correspond à l'épaisseur des poudres versées dans le moule. Si l'épaisseur d'une couche intercalaire, constituée d'une poudre dont la taille des grains est de 100 nm, est inférieure à 0,4 mm, la précompaction à froid des poudres ne suffit pas pour obtenir des couches planes. Enfin, l'épaisseur de la zone de transition des différentes interfaces est la même que celle déterminée pour les assemblages bicouches. Il est donc nécessaire d'étudier les phénomènes associés à la formation des différentes interfaces : (i) W/W_xCu_{1-x} , (ii) W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} et (iii) $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$.

4. Etude de la formation des interfaces dans le système W/Cu

4.1. Conditions associées à la formation des interfaces

4.1.1. Formation d'une interface homogène par diffusion sans apport de matière

Une interface est considérée comme homogène lorsque de chaque côté de l'interface, le même matériau est présent. La formation d'une telle interface est subdivisée en 4 étapes [Ragani, 2011], [Paoletti, 2011]. Ces 4 étapes sont schématisées dans la Figure 4-27 :

- Mise en contact des deux matériaux,
- Augmentation de la surface de contact par déformation plastique des aspérités sous les effets de la pression et de la température. Cette seconde étape fait également apparaître un réseau de pores interconnectés,
- Croissance des grains de part et d'autre de la zone constituée par les deux surfaces ; quelques pores isolés subsistent,
- Fermeture progressive de ces pores à l'interface favorisée par la diffusion aux joints de grains et la déformation autour des cavités ; l'interface disparaît.

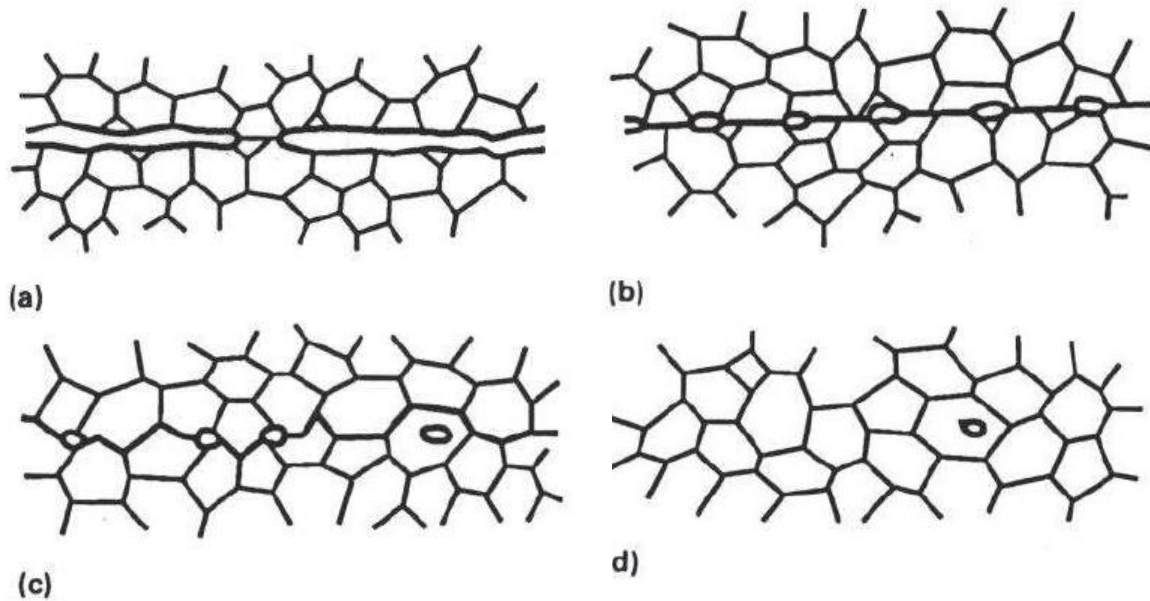


Figure 4-27 : Formation d'un assemblage de matériaux identiques correspondant au franchissement des grains au niveau de l'interface [Paoletti, 2011]

Les mécanismes intervenant lors de ces étapes sont souvent assez proches des mécanismes intervenant lors du frittage :

- Déformation plastique,
- Diffusion superficielle,
- Diffusion en volume,
- Evaporation-condensation,
- Diffusion aux joints de grains,
- Fluage.

Dans le cas d'un assemblage homogène sans apport de matière, la reconstitution de l'environnement atomique tout au long de la pièce finale surtout au niveau de l'interface est un point critique afin de conserver les propriétés du matériau au travers de cette interface. C'est, en particulier, le cas des alliages pour lesquels, les caractéristiques microstructurales des assemblages doivent être conservées.

4.1.2. Formation d'une interface hétérogène

Dans le cas d'un assemblage composé de deux matériaux différents (A et B), la formation d'une interface hétérogène est régit par d'autres mécanismes [Naimi, 2014]. En raison de la différence de composition chimique de part et d'autre de l'interface, un transport de matière doit nécessairement intervenir du solide A vers le solide B et/ou du solide B vers le solide A. C'est ce qui a été nommé : zone de transition.

La compatibilité entre deux matériaux à assembler est déterminée à partir de l'analyse des diagrammes de phases à l'équilibre. La détermination des phases qui vont se former lors de l'assemblage est un point crucial pour prévoir le comportement thermomécanique de l'assemblage. Néanmoins, si les deux matériaux ont des points de fusion très différents, des problèmes

technologiques s'ajouteront comme le contrôle de la microstructure des matériaux. Pour s'affranchir de ces problèmes technologiques, l'assemblage par "soudage-diffusion"¹ est une solution. Le soudage-diffusion permet d'éviter la formation de composés intermétalliques qui fragilisent l'interface. L'insertion d'éléments d'addition entre les deux matériaux permet de modifier les conditions de formation des composés intermétalliques par rapport aux éléments purs. Cet ajout peut ralentir la cinétique de formation des composés intermétalliques ou modifier leurs natures et donc diminuer la fragilité des couches réactionnelles.

Lors de l'assemblage de deux composés par brasage, par exemple, un matériau, ayant une température de fusion inférieure à la température de fusion des matériaux constituant l'assemblage, est portée jusqu'à sa température de fusion puis la solidification permet l'assemblage [Rohde, 2009]. Ainsi, l'utilisation de technologie de frittage rapide, comme le SPS, peut permettre d'éviter la formation d'intermétallique fragilisant l'interface [Naimi, 2014].

4.1.3. Formation d'une interface mécanique

Lorsque la compatibilité entre les deux matériaux ne peut être utilisée afin de réaliser l'assemblage ou que la compatibilité (pas de composés intermétalliques) ne peut être utilisée dans une application particulière (composé intermétallique fragile), un autre moyen de réaliser cet assemblage doit être envisagé. La formation d'une interface mécanique peut être la solution. Dans ce cas, une structure est préformée dans le premier matériau puis le deuxième matériau est coulé dans la structure préformée du premier (Figure 4-28). La tenue de l'assemblage est possible par l'accumulation de "dents" à l'interface [Chevet, 2009]. Le contrôle de la rugosité de la surface du premier matériau peut être une solution facilitant la formation de l'interface lorsque la fabrication de ces "dents" est impossible.

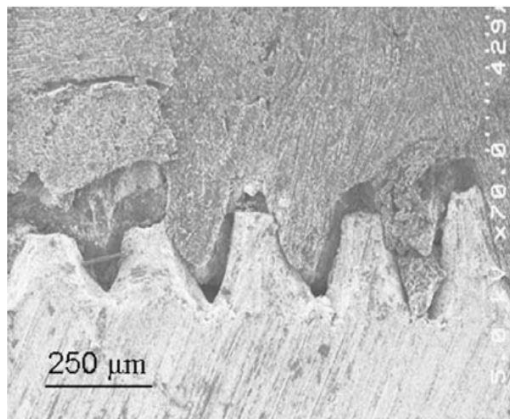


Figure 4-28 : Micrographie MEB d'une interface mécanique graphite/cuivre [Chevet, 2009]

4.1.4. Exemple de l'assemblage W/Cu

Le système W/Cu est un système complet non miscible à l'équilibre. La liaison chimique est donc quasiment impossible à l'équilibre. Néanmoins, elle peut être réalisée à l'aide d'une couche intermédiaire de nickel ou de titane [Rigal, 2000] ou de fer [Wang, 2013]. Cette liaison est possible par la formation d'un composé intermétallique entre le tungstène et le matériau de la couche

¹ Soudage-diffusion : Procédé d'assemblage à l'état solide consistant à appliquer une force à chaud sur les pièces à souder pendant un temps donné.

intercalaire. Des études ont montré la possibilité de réaliser des liaisons W/Cu mécaniques par infiltration du cuivre fondu dans les pores du tungstène [Raharijaona, 2009], [Itoh, 1996]. La Figure 4-29 montre les différentes étapes de fabrication d'un assemblage W/Cu par infiltration de cuivre dans un squelette de tungstène préformé. Néanmoins, la température d'assemblage doit dépasser la température de fusion du cuivre (1083 °C) et la microstructure est difficile à contrôler. En effet, la percolation du cuivre dans le tungstène limite l'infiltration du cuivre dans la zone de faible porosité du tungstène. Dans ce cas, il y a donc une zone où le cuivre est absent mais où la porosité est encore importante.

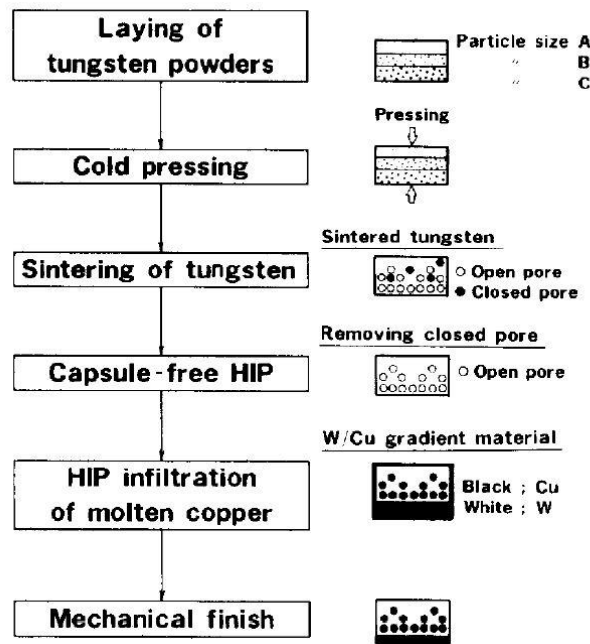


Figure 4-29 : Etapes de fabrication d'un assemblage W/Cu par infiltration de cuivre dans un squelette de tungstène préformé [Itoh, 1996]

Or, dans cette étude, le choix a été fait de réaliser des assemblages W/Cu sans fusion de cuivre. Même si la formation d'une interface W/Cu, sans fusion du cuivre, est difficile, il est néanmoins possible de former des assemblages par la formation de liaison Cu/Cu et/ou W/W

La liaison Cu/Cu est réalisable suivant différents mécanismes décrits par Rigal *et al.* [Rigal, 2000] :

- la liaison chimique par diffusion du cuivre (autodiffusion),
- le brasage diffusion par une couche intermédiaire

L'utilisation du CuCrZr dans les assemblages à réaliser limite la température de formation des interfaces. En effet, au-delà de 500 °C les précipités de CuCr₂ grossissent fortement et diminuent la résistance mécanique du matériau. La diffusion du cuivre étant très lente à une température de 500 °C ($6.10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le soudage par diffusion à faible température est possible mais la résistance de l'interface est faible (88 MPa) [Rigal, 2000].

La liaison Cu/Cu peut également être réalisée en utilisant une couche intermédiaire composée, par exemple, de magnésium, d'étain ou de zinc. Dans ce procédé, la couche intermédiaire fond et se dissout dans le cuivre ; la liaison est réalisée par solidification de cet intermétallique. Ces éléments ont une grande solubilité dans le cuivre même à température ambiante. Malheureusement, certains intermétalliques composés de cuivre ont une faible résistance mécanique [Rigal, 2000].

La réalisation d'assemblage W/W par assemblage/frittage SPS a été réalisée par Naimi [Naimi, 2014]. Deux barreaux d'un alliage de tungstène sont pré-frittés par SPS à une température de

1300 °C, afin d'atteindre une densité relative de 80 % pour les deux barreaux. Ensuite, les deux barreaux de tungstène sont assemblés de nouveau à 1300 °C. L'interface est homogène et est régit par le mécanisme présenté précédemment (Figure 4-27). Dans ce cas, la densité des barreaux de tungstène est proche de 100 % et l'assemblage est intègre (Figure 4-30) même si un phénomène de recristallisation est visible au niveau de l'interface.

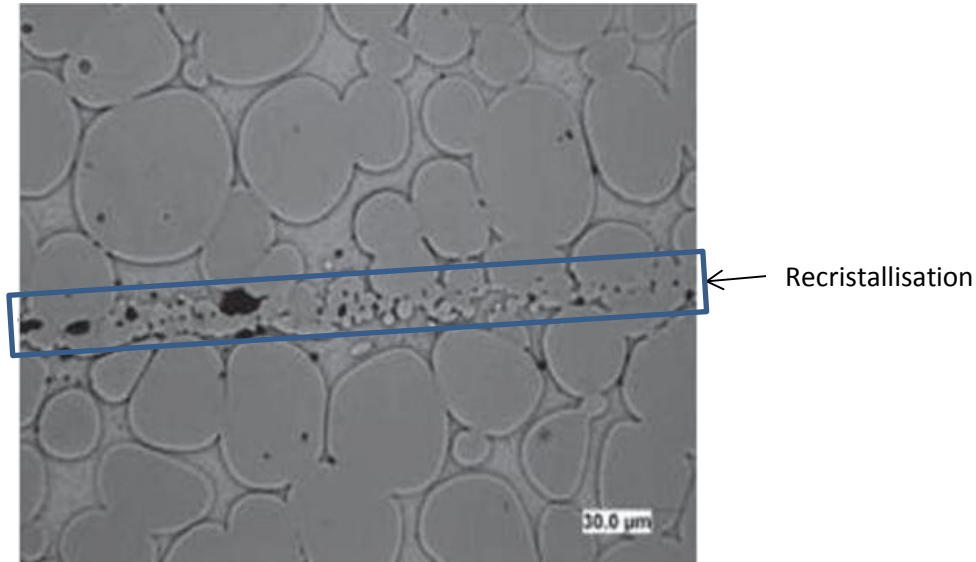


Figure 4-30 : Cliché de l'interface W/W, par microscopie optique, réalisée par [Naimi, 2014]

4.2. Phénomènes associés à la formation des interfaces

4.2.1. Interface $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$

Le phénomène associé à la formation de l'interface $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ étant indépendant de la composition chimique de la couche W_yCu_{1-y} , l'étude est réalisée sur l'interface $CuCrZr/W_{40}Cu_{60}$ obtenue lors de l'assemblage $W/W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S). L'identification du mécanisme conduisant à la formation d'une interface peut se faire via l'utilisation d'un traceur [Butrymowicz, 1975]. Dans le cas présent, le CuCrZr et le cuivre de la couche $W_{40}Cu_{60}$ se différencient par la présence de chrome et de zirconium. Si le chrome peut être identifié dans le CuCrZr, celui-ci peut être utilisé comme traceur. La Figure 4-31 montre la cartographie EDX de la surface du milieu du plot de CuCrZr où le chrome (bleu) peut être identifié. Il est révélé grâce à la précipitation du composé intermétallique $CuCr_2$ aux joints de grains du cuivre lors des différents traitements de durcissement structural subi par l'alliage CuCrZr.

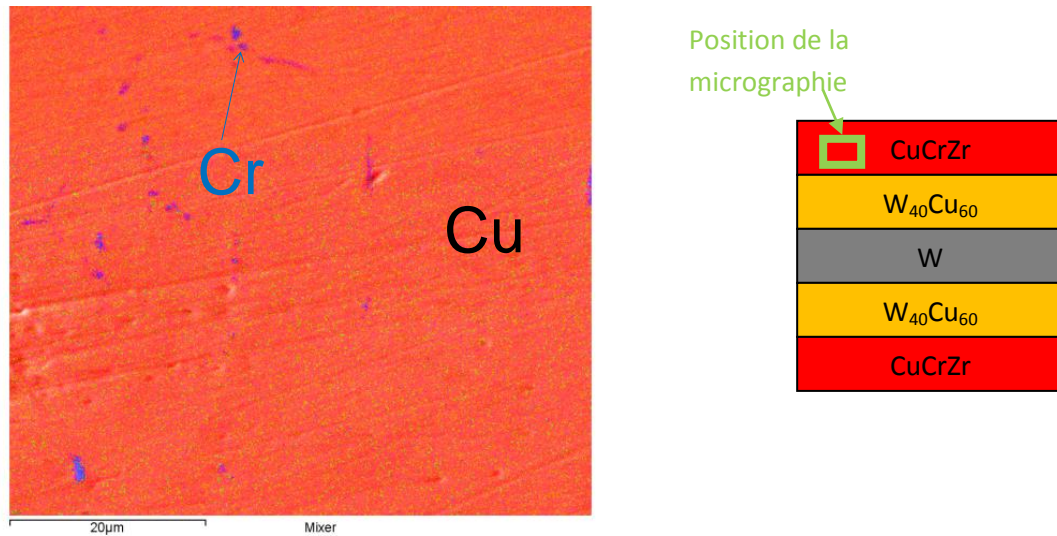


Figure 4-31 : Cartographie EDX de la surface du CuCrZr

La cartographie EDX de l'interface $W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (Figure 4-32) montre la présence de chrome au-delà de l'interface dans la couche $W_{40}Cu_{60}$. A partir du coefficient de diffusion du chrome dans le cuivre à 1000 °C [Butrymowicz, 1975] qui est compris entre $3.10^{-9} \text{ cm}^2.s^{-1}$ et $7.10^{-10} \text{ cm}^2.s^{-1}$, il est possible de déterminer la distance de diffusion lors d'un frittage à 1000 °C pendant 10 min. Suivant le coefficient de diffusion, la distance de diffusion dans le cuivre est comprise entre 90 µm et 4 µm. Or sur la cartographie EDX (Figure 4-32), le grain de chrome est à une distance de 23 µm de l'interface. En supposant que le chrome observé sur la micrographie n'était pas présent à l'interface ou que son déplacement a été "bloqué" par des grains de tungstène, il est possible de conclure que l'interface $W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ est formée par la diffusion du cuivre de la couche CuCrZr vers la couche $W_{40}Cu_{60}$.

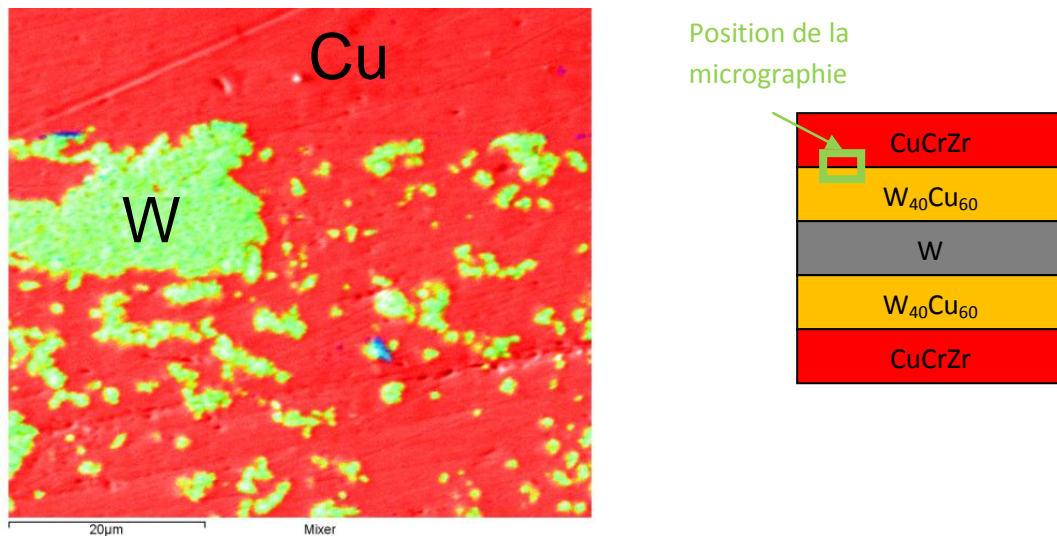


Figure 4-32 : Cartographie EDX de l'interface $W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$

Afin de différencier la diffusion chimique de l'extrusion du cuivre dans le squelette de tungstène de la couche $W_{40}Cu_{60}$, une analyse par EBSD pourrait permettre d'observer la microstructure (orientation, ...) des grains de cuivre de part et d'autre de l'interface $W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$.

4.2.2. Interface W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y}

L'observation des différentes interfaces W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} (Figure 4-33) a montré que ces interfaces sont difficiles à localiser quels que soient les matériaux à l'interface, seule une zone de transition est observée. A l'interface $W_{60}Cu_{40}/W_{40}Cu_{60}$, aucune discontinuité n'a été observée dans les agglomérats de tungstène.

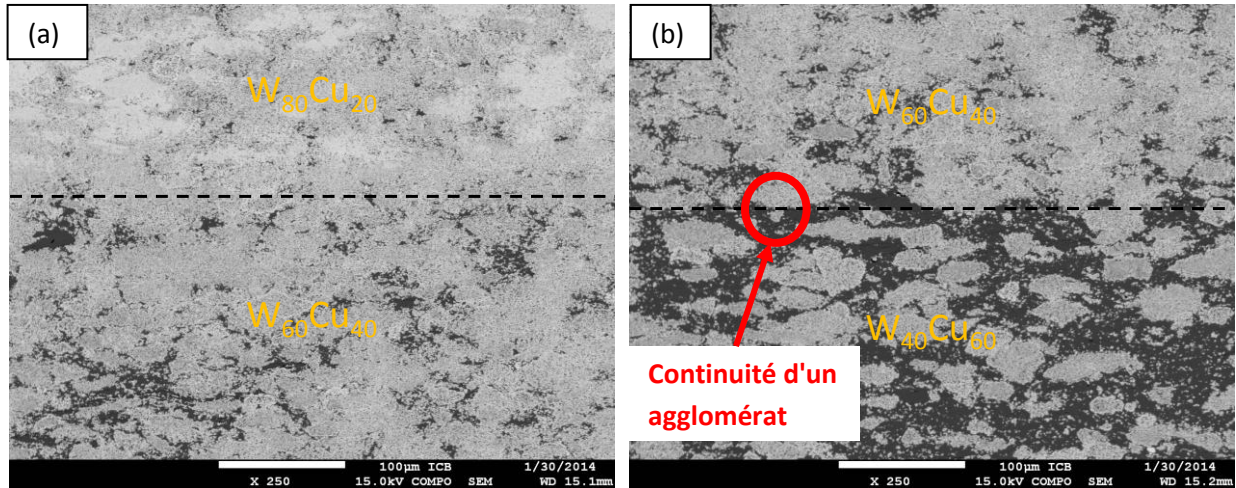


Figure 4-33 : Micrographies MEB des interfaces (a) $W_{80}Cu_{20}/W_{60}Cu_{40}$ et (b) $W_{60}Cu_{40}/W_{40}Cu_{60}$ de l'assemblage $W/W_{80}Cu_{20} + W_{60}Cu_{40} + W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S)

Cette observation explique une large zone de transition ($> 200 \mu m$) aux interfaces W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} . Les interfaces se forment par liaison chimique des grains de cuivre entre les différentes couches. La continuité des agglomérats de tungstène observée au niveau des interfaces montre que les poudres W_xCu_{1-x} des différentes couches intercalaires se sont mélangées localement lors de leurs introductions dans le moule ce qui améliore encore la transition d'un matériau à l'autre. Ces observations mettent en avant l'avantage de l'assemblage/frittage par rapport à l'assemblage direct.

4.2.3. Interface W/W_yCu_{1-y}

L'interface $W/W_{80}Cu_{20}$ étudiée à fort grossissement ne permet pas d'observer le franchissement des grains de tungstène au travers de l'interface. Le mécanisme associé à la formation de l'interface $W/W_{80}Cu_{20}$ ne peut donc pas être assimilé à celui associé à la formation d'une interface homogène. Des expériences complémentaires sont nécessaires afin de déterminer le mécanisme associé à la formation de cette interface. De plus, il convient de rappeler que la distribution de la poudre W-PTA ($3-5 \mu m$) est différente de celle de la poudre W-Euro ($< 1 \mu m$) des couches W_xCu_{1-x} où les grains de tungstène dans la couche $W_{80}Cu_{20}$ sont plus petits que ceux du W-PTA_r placé au-dessus (Figure 4-34).

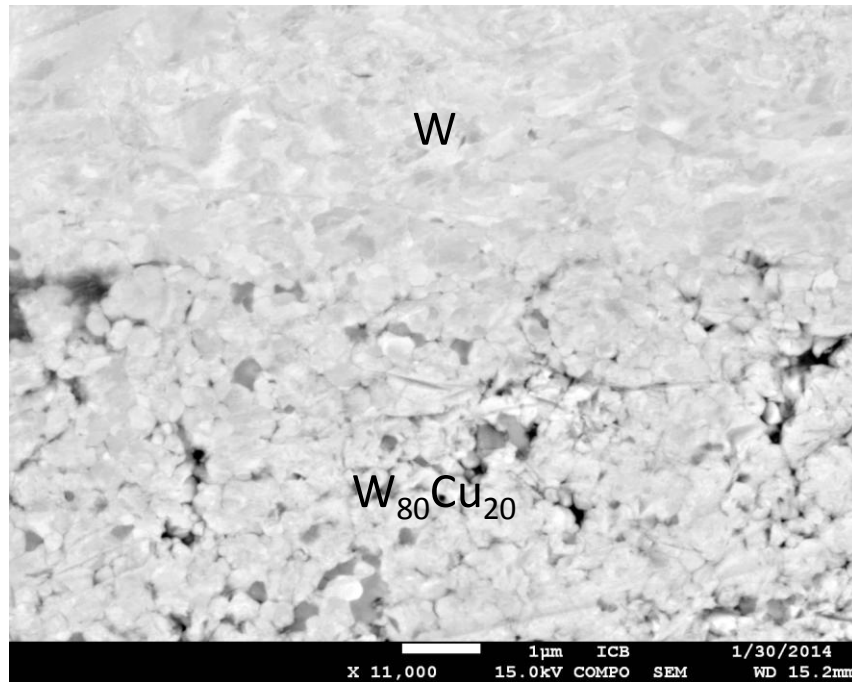


Figure 4-34 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'interface W/W₈₀Cu₂₀

Afin de comprendre la formation de l'interface W/W₈₀Cu₂₀, un assemblage tricouche composé d'un bloc de tungstène dense à 100 %, fourni par la société Plansee, a été réalisé. L'état de cet assemblage est comparé à un assemblage tricouche composé d'un bloc de tungstène dense à 90 %. La Figure 4-35 (a) montre l'état de l'assemblage composé d'un bloc de tungstène dense à 90 %. La Figure 4-35 (b) montre, quant à elle, l'état de l'assemblage tricouche composé d'un bloc de tungstène dense à 100 %. Lorsque la densité du tungstène est de 90 %, la quantité de tungstène liée à la couche W₈₀Cu₂₀ est de 100 %. Enfin, lorsque la densité du tungstène est de 100 %, seulement 5 % du tungstène reste lié à la couche W₈₀Cu₂₀.

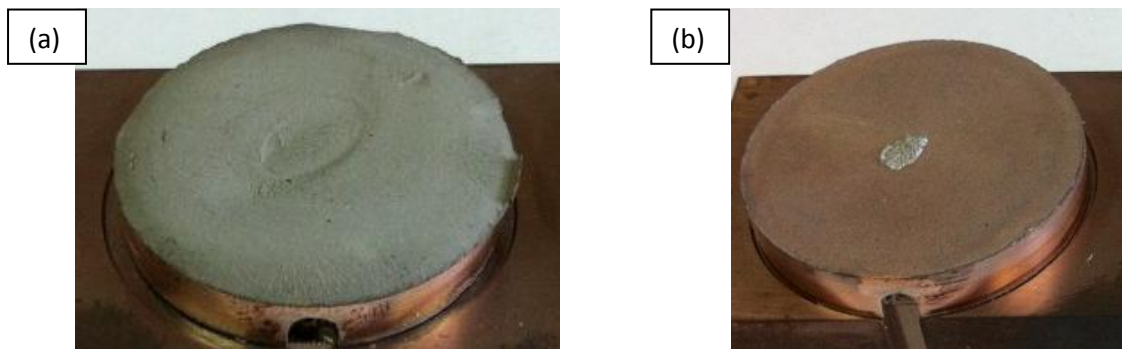


Figure 4-35 : Photographies de la surface des assemblages (a) W (90 %)/W₈₀Cu₂₀+W₆₀Cu₄₀+W₄₀Cu₆₀/CuCrZr et (b) W (100 %)/W₈₀Cu₂₀+W₆₀Cu₄₀+W₄₀Cu₆₀/CuCrZr

Au regard de l'état des plots de tungstène, le phénomène mis en jeu lors de la formation de l'interface est l'extrusion du cuivre dans les pores du plot de tungstène. Cette extrusion n'est permise que si les pores du tungstène sont ouverts comme dans le cas du tungstène dense à 90 %. Dans le cas d'un tungstène dense à 100 %, peu de tungstène est lié à la couche intercalaire.

5. Etude de la fissuration dans le plot de tungstène

La détermination des conditions d'assemblage/frittage et l'étude des interfaces ont permis d'éliminer les problèmes liés à la délamination dans le système W-Cu. Néanmoins, des fissures dans le tungstène ont été observées au milieu du tungstène lorsque les interfaces W/ W_xCu_{1-x} sont intègres.

Lors d'un cycle d'assemblage/frittage qui est composé d'une phase de chauffage, d'un maintien en température et d'un refroidissement, plusieurs phénomènes peuvent être responsables de la génération de contraintes dans le système W-Cu et, plus spécifiquement, dans le tungstène induisant la formation de fissures comme : (i) le retrait de la poudre W_xCu_{1-x} , (ii) la différence de coefficient de dilatation thermique des différents éléments constituant le FGM et (iii) la différence de propriétés intrinsèques de chaque matériau. Le coefficient de dilatation thermique du tungstène ($4,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) étant plus faible que pour les couches intercalaires W_xCu_{1-x} (de 6 à $16 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), les contraintes dans le bloc de tungstène sont plus importantes lorsque la couche intercalaire, en contact du tungstène, est riche en cuivre. Le tungstène étant fragile et ne se déformant pas, les contraintes sont relâchées par la formation de fissures. Cette hypothèse est représentée schématiquement dans la Figure 4-36.

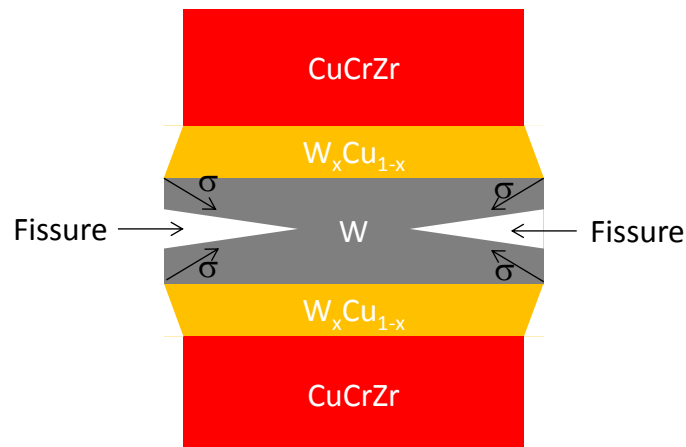


Figure 4-36 : Schéma représentatif des contraintes dues à la densification des couches intercalaires W_xCu_{1-x} .

Afin de vérifier cette hypothèse, le mode de sollicitation sera modifié en changeant la géométrie de l'assemblage. Un assemblage asymétrique noté W/ $W_{40}Cu_{60}$ /CuCrZr (A) est élaboré. Dans ce cas, seule une des faces du tungstène sera contrainte par la densification. Le choix de la composition chimique de la couche intercalaire s'est porté sur la composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ qui est la moins favorable. La couche intercalaire $W_{40}Cu_{60}$ a été choisie car si les fissures sont éliminées dans un assemblage de ce type alors elles seront également éliminées dans des assemblages dont la couche de compliance induit moins de contrainte dans le tungstène. L'élimination de la densification par un frittage préalable des trois couches de poudres W_xCu_{1-x} a également été envisagée. Ces réalisations expérimentales seront comparées aux résultats issus du chapitre 3 par la simulation numérique utilisant la méthode des éléments finis.

5.1. Modification du mode de fissuration lors de l'assemblage/frittage

La Figure 4-37 montre les assemblages composés d'une couche intercalaire de composition $W_{40}Cu_{60}$, suivant les deux configurations symétrique et asymétrique. Le tungstène est fissuré dans les deux cas. Toutefois, dans l'assemblage symétrique, les fissures sont localisées au milieu du plot de tungstène et apparaissent à la périphérie du tungstène, et sont dirigées vers le centre. Alors que dans le cas asymétrique les fissures apparaissent à l'interface $W/W_{40}Cu_{60}$ et ont une forme de calotte. Ces fissures en calotte sont également observées dans des alliages zinc/aluminium [Mamatha, 2012] et dans les systèmes céramique/métal [Tanaka, 1981], [Psakhie, 2013].

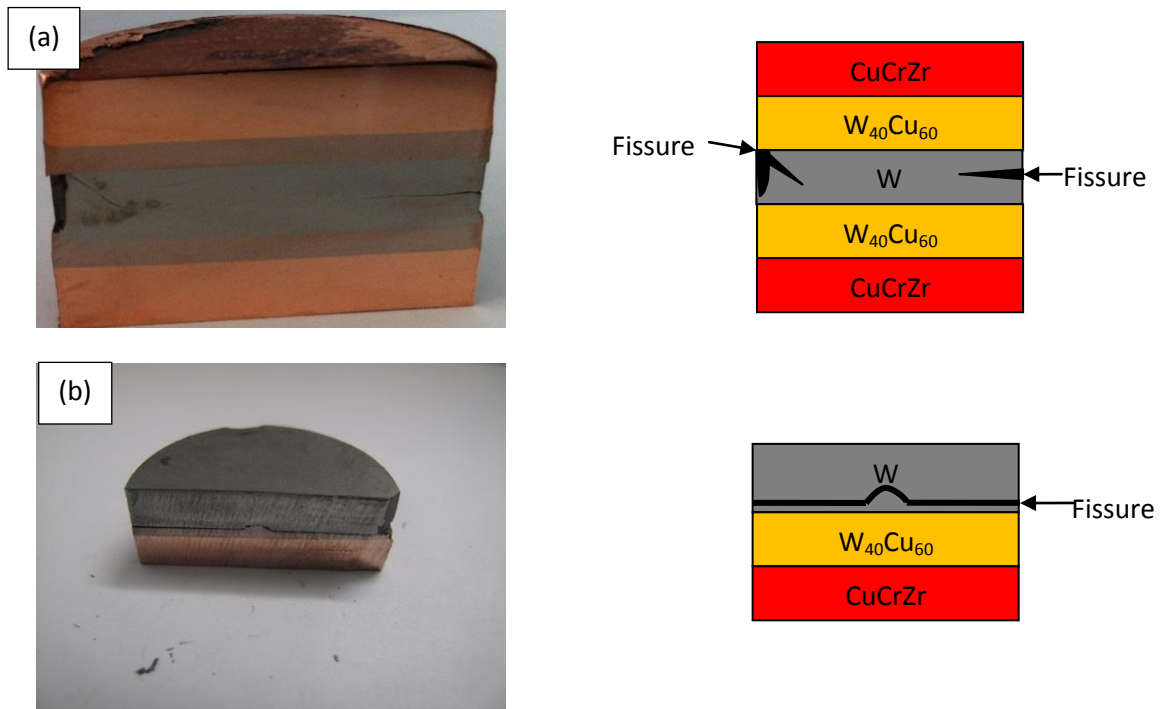


Figure 4-37 : Photographies de l'assemblage $W_{40}Cu_{60}$ (a) symétrique et (b) asymétrique

En plus de la campagne expérimentale menée pour étudier le mode de fissuration du tungstène, des calculs "simplifiés", ne prenant pas en compte les contraintes dues à la densification des poudres sont menés. Il s'agit de calculs thermomécaniques transitoires qualitatifs. En effet, les deux extrémités de l'assemblage sont bloquées et la température de l'échantillon est celle de la température mesurée lors de la réalisation de l'assemblage.

Les cartographies des contraintes uniaxiales calculées pour les assemblages symétriques (Figure 4-38 (a)) et asymétrique (Figure 4-38 (b)) montrent que les simulations sont en accord avec les observations expérimentales. En effet, les fissures ont une probabilité plus grande de se former au maximum des contraintes. La cartographie des contraintes dans le tungstène d'un assemblage asymétrique (Figure 4-38 (b)) restitue la forme en calotte qui a été mise en évidence.

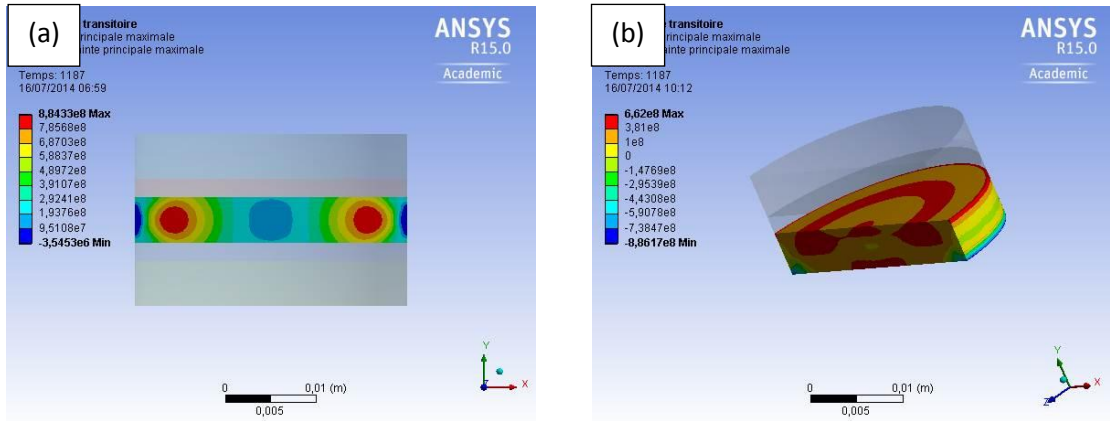


Figure 4-38 : Cartographies des contraintes uniaxiales (Pa) dans le tungstène des assemblages composés d'une couche de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ suivant deux configurations (a) symétrique et (b) asymétrique à la fin du palier de 10 min à 1000 °C

5.2. Diminution des contraintes dans le tungstène

Afin de réduire les contraintes dans le tungstène, deux voies ont été investiguées :

- Diminuer l'épaisseur de la couche intercalaire et,
- Augmenter l'épaisseur de CuCrZr.

Lorsque la teneur en cuivre augmente, le coefficient de dilatation thermique de la couche intercalaire augmente et les contraintes dans le tungstène augmentent. La photographie de l'échantillon, constitué d'une couche intercalaire de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ d'épaisseur 1 mm, montre un plot de tungstène séparé en deux (Figure 4-39). Une partie du tungstène est restée assemblée à la couche intercalaire. Pour rappel, lorsque l'épaisseur de la couche intercalaire est de 2 mm, des fissures sont visibles mais le plot de tungstène est resté lié à l'échantillon. La rupture est également en forme de calotte, traduisant une distribution de contraintes équivalente aux systèmes étudiés précédemment. Les résultats de la simulation par MEF de la contrainte maximale dans le tungstène durant l'opération d'assemblage sont présentés (Figure 4-40). La contrainte mécanique dans le cas 1 mm étant plus importante que pour le cas 2 mm, la probabilité de rupture est donc plus importante dans le cas 1 mm. Ce résultat est donc en accord avec les observations.



Figure 4-39 : Photographie de l'assemblage composé d'une couche de 1 mm du mélange $W_{40}Cu_{60}$

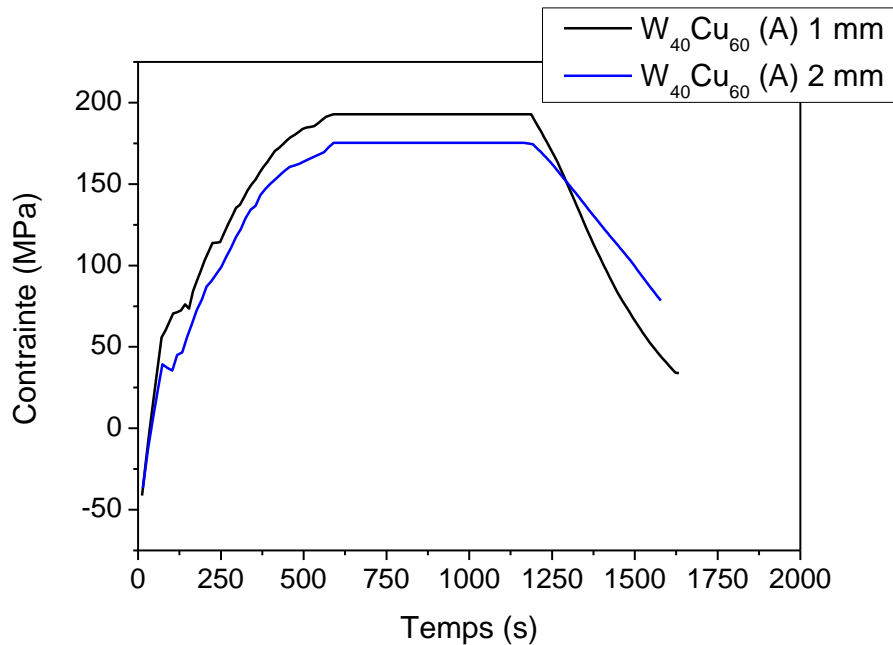


Figure 4-40 : Contrainte uniaxiale maximale dans le tungstène en fonction du temps pour les assemblages composés d'une couche de composition chimique W₄₀Cu₆₀ d'une épaisseur de 1 ou d'une épaisseur de 2 mm

Le CuCrZr étant plus ductile que le tungstène, il a donc la capacité d'absorber plus de contraintes avant de casser. La Figure 4-41 (a) est la photographie de l'assemblage réalisé sans le plot de CuCrZr. Le tungstène est dissocié en deux parties. Lorsque l'épaisseur du CuCrZr augmente (3 mm) (Figure 4-41 (b)), le plot de tungstène n'est plus dissocié en deux, mais des fissures existent dans le tungstène à la périphérie de l'assemblage, sur une épaisseur d'un millimètre. Enfin l'épaisseur du CuCrZr a été augmentée jusqu'à 13 mm, dans ce cas les fissures sont toujours présentes mais sur une épaisseur inférieure à 0,2 mm. Les résultats des simulations montrent que si l'épaisseur de CuCrZr augmente ; la contrainte uniaxiale maximale dans le tungstène diminue. Ces résultats sont en bon accord avec la tendance observée expérimentalement.

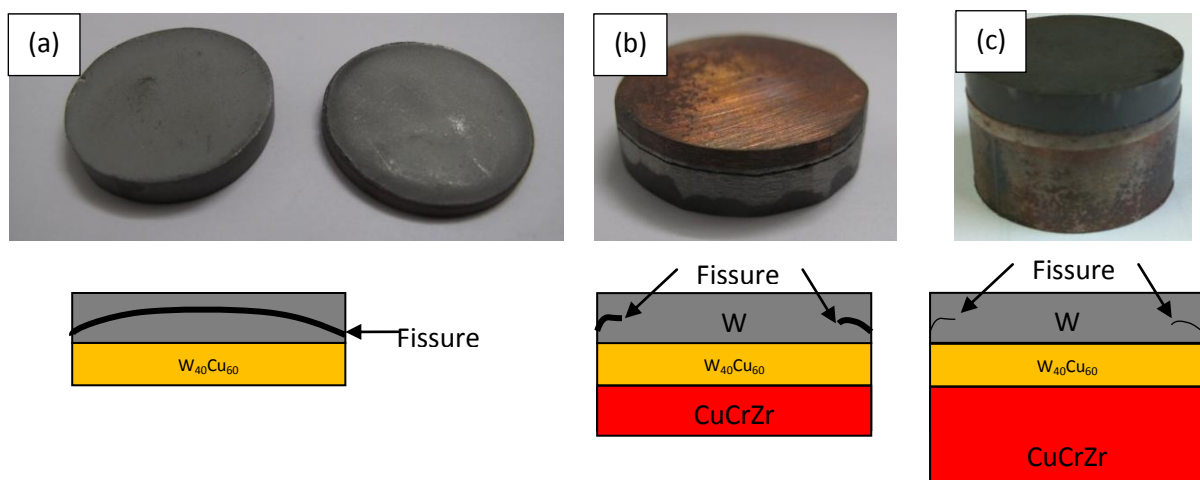


Figure 4-41 : Photographies des assemblages composés de 2 mm de W₄₀Cu₆₀ et de (a) 0 mm de CuCrZr, (b) 3 mm de CuCrZr et (c) 13 mm de CuCrZr {1000 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 75 MPa, vide}

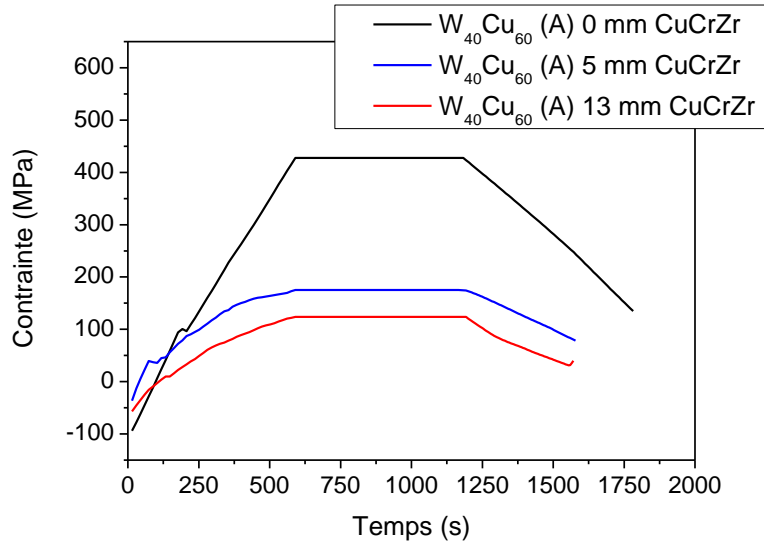


Figure 4-42 : Contrainte uniaxiale dans le tungstène en fonction du temps pour les assemblages composés d'une couche de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ et d'un plot de CuCrZr d'épaisseur 0, 5 et 13 mm

5.3. Assemblage sans densification des poudres

L'effet des épaisseurs de la couche intercalaire et du plot de CuCrZr sur les contraintes mécaniques dans le tungstène a été déterminé mais les épaisseurs permettant d'éviter les fissures dans le tungstène ne sont pas compatibles avec notre utilisation. En effet, l'épaisseur de la couche intercalaire ne peut pas être supérieure à 2 mm et l'épaisseur de CuCrZr ne peut dépasser 15 mm sans modifier le gradient de température dans le moule de frittage. Afin de s'affranchir de la probable influence des contraintes mécaniques dans le tungstène dues à la densification des poudres, un assemblage direct a donc été réalisé entre un plot de tungstène et un plot de $W_{40}Cu_{60}$ préalablement frittés et un plot de CuCrZr. Dans ce cas, le tungstène ne subit plus les contraintes dues à la densification de la poudre mais uniquement des contraintes associées à la formation des interfaces. Les Figures 4-43 (a) et (b) montrent l'assemblage après frittage. L'assemblage direct permet donc d'assembler un plot de tungstène et un plot de CuCrZr avec une couche intercalaire frittée préalablement sans générer de fissures dans le tungstène.

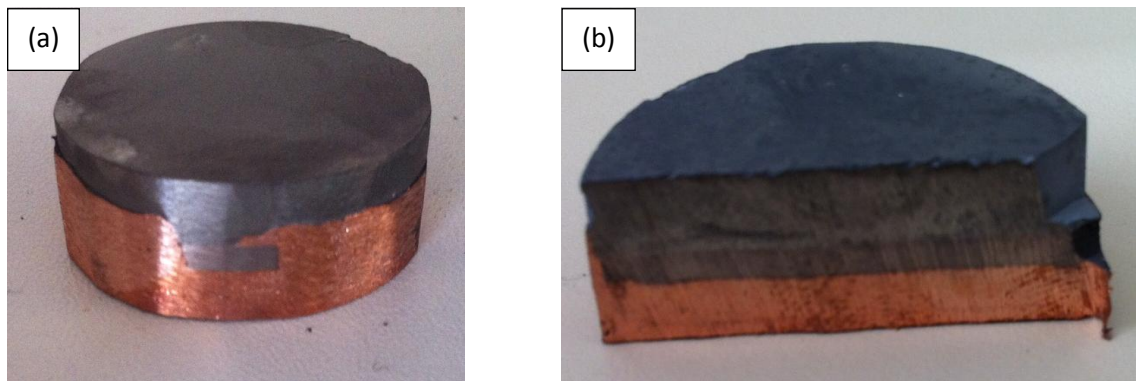


Figure 4-43 : (a) Photographies de l'assemblage composé d'une couche $W_{40}Cu_{60}$ pré-fritté et (b) coupe de cet échantillon

Les autres mélanges de poudres ont également été frittés préalablement puis assemblés à un plot de tungstène et à un plot de cuivre et aucunes fissures, dans le tungstène, n'ont été observées. Cela

indique que l'hypothèse selon laquelle la densification est en partie responsable de la génération de contraintes élevées dans le tungstène est vérifiée. L'hypothèse a été également vérifiée pour un assemblage tricouche. Pour cela, un plot de tungstène a été fritté préalablement, puis les trois couches ont été frittées ensemble, enfin le plot de tungstène, le plot composé des trois couches intercalaires et le plot de CuCrZr sont assemblés. La Figure 4-44 montre les étapes nécessaires à la réalisation d'un assemblage tricouche intègre et sans fissure dans le tungstène. Une modélisation plus précise nécessiterait de prendre en compte la densification de la poudre. Un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles W/Cu intègre sans fissure dans le tungstène a pu être élaboré. Ce dernier va manifestement être testé à haut flux.

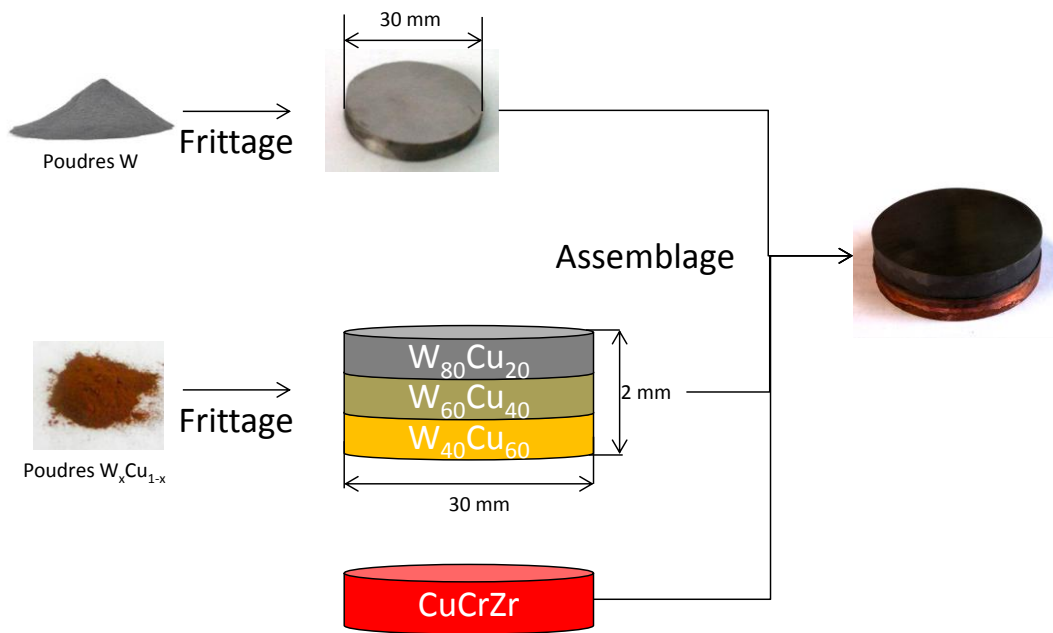


Figure 4-44 : Schéma de principe des étapes nécessaires à la réalisation d'un assemblage tricouche intègre sans induire des fissures dans le tungstène

6. Tests à haut flux thermique

6.1. Protocole expérimentale des tests à haut flux thermique

Le but des tests à haut flux est de déterminer la résistance à haut flux des composants fabriqués par SPS. Pour cela, les échantillons sont brasés sur une maquette en CuCrZr. L'ensemble est placé dans l'enceinte à vide GLADIS de l'IPP Garching en Allemagne. La Figure 4-45 est la représentation schématique des tests à haut flux. Un canon à ions permet de délivrer un flux de chaleur Gaussien compris entre 1 MW.m^{-2} et 35 MW.m^{-2} . La maquette est activement refroidie par de l'eau à une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, à une vitesse de $8,5 \text{ m.s}^{-1}$ et à une pression de 10 bars. La température des échantillons est mesurée par un thermocouple (TC) placé à 3 mm sous l'échantillon et par un pyromètre visant la surface des échantillons (TIR).

Afin de vérifier que les échantillons composés d'un MGF W/Cu peuvent résister à des flux thermiques dans une machine de fusion thermonucléaire, deux conditions de flux thermiques ont été testés : $3,3 \text{ MW.m}^{-2}$ pendant 10 s et $4,4 \text{ MW.m}^{-2}$ pendant 10 s.

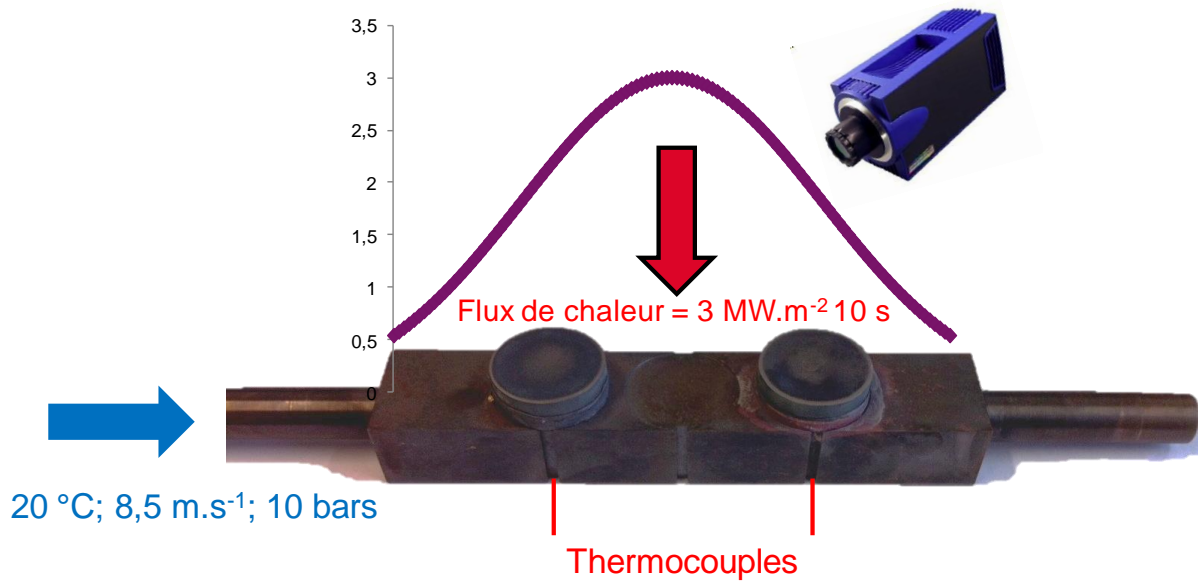


Figure 4-45 : Représentation schématique d'un test à haut flux

En fonction de ces paramètres, des simulations par méthode des éléments finis montrent que la température de surface des échantillons peut atteindre 326 °C pour un flux de 3,3 MW.m⁻² et 445 °C pour un flux de 4,4 MW.m⁻².

6.2. État des échantillons avant brasage

Le Tableau 4-7 est le tableau récapitulatif des échantillons qui ont été préparés afin d'être testés sous haut flux. Les deux échantillons réalisés par SPS suivant le procédé décrit à Figure 4-44 sont constitués d'un plot de tungstène d'épaisseur 5 mm et d'une densité relative de 95,5 %. La couche intercalaire de l'échantillon 3-1 est constituée de trois couches W₈₀Cu₂₀+2 %m Y₂O₃, W₆₀Cu₄₀+2 %m Y₂O₃ et W₄₀Cu₆₀+2 %m Y₂O₃. En effet, il a été montré précédemment que l'ajout d'Y₂O₃ au mélange W-Cu augmente la densité relative et donc la conductivité thermique de la couche intercalaire. L'échantillon 3-2, quant à lui, est constitué d'une couche intercalaire composée de trois couches W₈₀Cu₂₀, W₆₀Cu₄₀ et W₄₀Cu₆₀. Un plot de CuCrZr de 3 mm d'épaisseurs est également ajouté. Néanmoins, une légère délamination à l'interface W/W₈₀Cu₂₀+2 %m Y₂O₃ de l'échantillon 3-1 est observable alors que l'échantillon 3-2 est intègre.

Numéro échantillon	Densité relative tungstène (%)	Composition de la couche intercalaire	État des échantillons avant brasage
3-1	95,5	W ₈₀ Cu ₂₀ +2 %m Y ₂ O ₃ W ₆₀ Cu ₄₀ +2 %m Y ₂ O ₃ W ₄₀ Cu ₆₀ +2 %m Y ₂ O ₃	Interface W/W ₈₀ Cu ₂₀ légèrement délaminée
3-2	95,5	W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀	OK

Tableau 4-7 : Tableau récapitulatif et l'état des échantillons après frittage

La Figure 4-46 (a) est la photographie de l'échantillon 3-1 où la légère délamination peut être observée. La Figure 4-46 (b) montre, quant à elle, la photographie de l'échantillon 3-2 après frittage, aucune délamination n'est observable.



Figure 4-46 : Photographie de l'échantillon (a) 3-1 et (b) 3-2

6.3. Brasage des échantillons sur les maquettes

Les échantillons sont ensuite préparés afin de réaliser le brasage sur la maquette en CuCrZr. Le plan de la maquette activement refroidie est répertorié en **Annexe 3**. Les échantillons ont été brasés sur la maquette par induction magnétique. Pour cela, une brasure type Cu-Ag-S est placée entre l'échantillon et la maquette. La température de brasage de ce type de brasure est de 621 °C. La bobine a été positionnée afin d'entourer l'échantillon et la maquette (Figure 4-47). Un flux d'argon positionné de chaque côté de la bobine permet de limiter l'oxydation de la maquette.

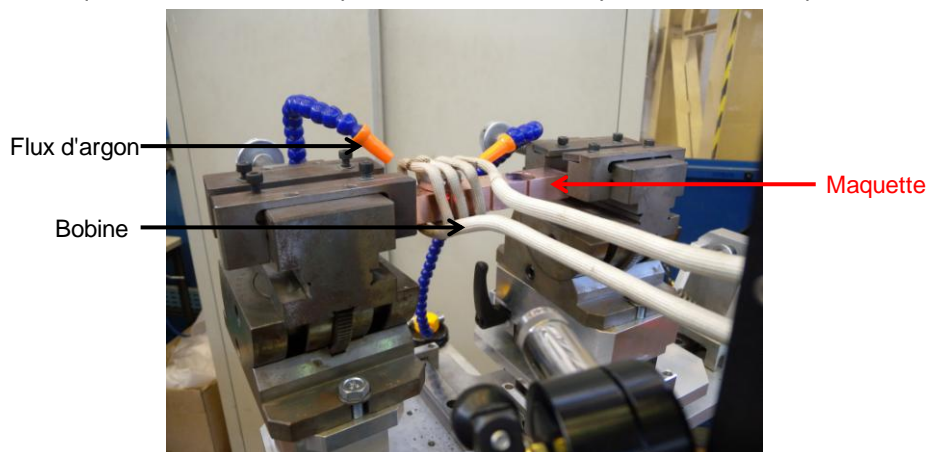


Figure 4-47 : Photographie du procédé de brasage par induction magnétique

Les traces d'oxydations à la surface de la maquette et des échantillons après le brasage (Figure 4-48) montrent que le flux d'argon n'est pas suffisant pour limiter l'oxydation. Le procédé pourrait être amélioré en plaçant la maquette dans une enceinte hermétique afin de minimiser l'oxydation.



Figure 4-48 : Photographie de la maquette et des échantillons après brasage

6.4. Résultats des tests à haut flux

La photographie de la Figure 4-49, prise grâce à une caméra infrarouge visant les échantillons lors du choc à $4,4 \text{ MW.m}^{-2}$, montre que la température de surface des échantillons est supérieure à 1100 °C . La température de surface estimée par MEF de 326 °C est inférieure à la température de mesurée expérimentalement. Cet écart de température correspond à la différence entre une tuile plate activement refroidie et une tuile plate inertielle. Une température de surface élevée peut être due à la faible densité des différents matériaux (W et MGF), à un contact non parfait des différentes interfaces et à un brasage échantillon/maquette discontinue. Afin de vérifier la cause de cette température élevée des coupes transversales des échantillons sont réalisés après les tests à haut flux.

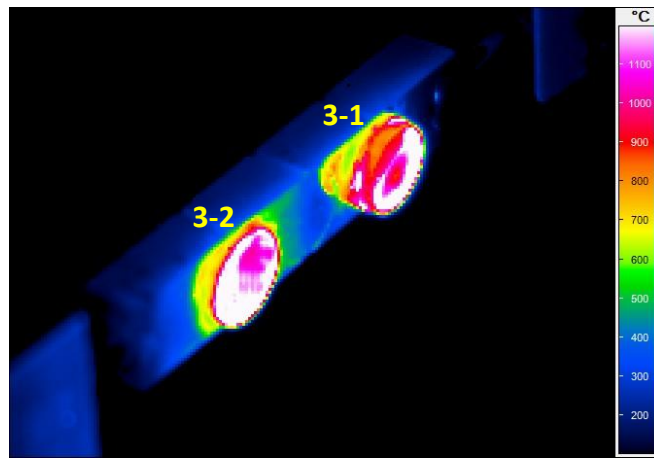


Figure 4-49 : Image infrarouge de la maquette pendant le choc à $4,4 \text{ MW.m}^{-2}$

Les Figures 4-50 (a) et (b) montrent les coupes transversales des échantillons 3-1 et 3-2 ainsi que la maquette. La délamination de l'échantillon 3-1 observée avant brasage à l'interface W/ $\text{W}_{80}\text{Cu}_{20}+2 \text{ \% Y}_2\text{O}_3$, est confirmée sur la coupe transversale de l'échantillon. De plus, des fissures sont apparues dans le tungstène à partir de la fissure initiale. L'observation de la zone de brasage a montré que la brasure ne s'était pas complètement étendue sur l'intégralité de la surface de l'échantillon ; ce contact thermique imparfait implique une température de surface supérieure à celle obtenue par la modélisation. La même observation peut être réalisée sur la brasure de l'échantillon 3-2.

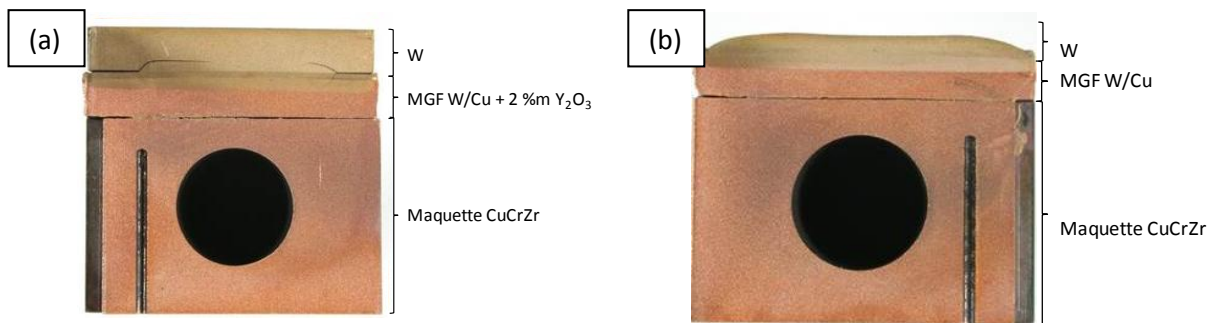


Figure 4-50 : Coupe transversale du milieu des échantillons (a) 3-1 et (b) 3-2 après les tests à haut flux

La Figure 4-51 (a) montre l'agrandissement de la coupe transversale de l'échantillon 3-1. En plus des fissures dans le tungstène, des fissures dans la couche intercalaire ont été également observées. Enfin, la brasure entre le CuCrZr de l'échantillon et de la maquette est quasiment inexistante. Cette observation confirme bien l'hypothèse selon laquelle, le défaut de transfert thermique lors des tests à haut flux est dû aux défauts de la brasure. La même observation peut être réalisée sur la brasure de l'échantillon 3-2 (Figure 4-51 (b)). Néanmoins, aucune fissure n'est observée dans les couches intercalaires lorsque les mélanges ne sont pas dopés par Y_2O_3 . Enfin, aucune délamination entre les différentes couches n'est observée.

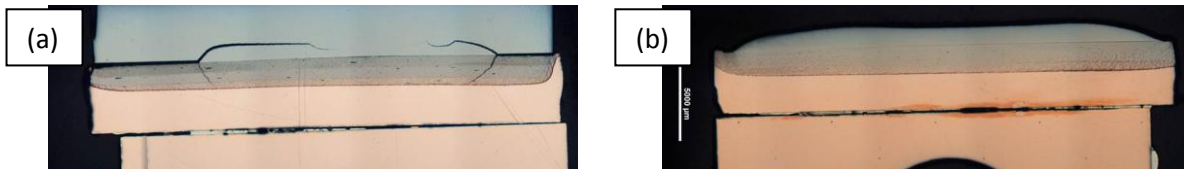


Figure 4-51 : Agrandissement de la coupe transversale des échantillons (a) 3-1 et (b) 3-2

Les tests à haut flux ont montré l'importance de la bonne maîtrise du brasage afin de s'assurer de la bonne conduction thermique entre la maquette activement refroidie et la surface des échantillons. Néanmoins, ces résultats montrent la bonne résistance des mélanges W_xCu_{1-x} de la couche intercalaire. La résistance du matériau à gradient de fonction n'est pas le point faible du composant. Ils mettent également en évidence la fragilité du tungstène ainsi que la fragilisation des matériaux W_xCu_{1-x} par ajout d'une dispersion d'oxyde nanométrique Y_2O_3 .

7. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre les conditions d'assemblage/frittage d'un plot de tungstène à un plot de CuCrZr avec une couche intercalaire de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ ou $W_{60}Cu_{40}$ ou $W_{80}Cu_{20}$ ont été étudiées. La température d'assemblage-frittage a été étudiée entre 1000 et 1050 °C. Dans le cas d'un assemblage-frittage à 1050°C, la température trop élevée implique une fusion partielle du plot de CuCrZr. Le seul paramètre pouvant être étudié et permettant une densification des couches intercalaires est le temps de palier. Un temps de palier de 40 min a permis d'obtenir des assemblages monocouches intègres même si certaines fissures sont présentes dans le tungstène. Les conditions 1000 °C pendant 40 min sous 75 MPa de pression sont donc retenues afin de réaliser des assemblages multicouches. Enfin, un critère portant sur le déplacement/masse à 500°C permet de d'obtenir un assemblage intègre (sans délamination). Un assemblage est considéré "intègre" lorsque le phénomène de délamination n'est pas observé.

La préparation d'assemblages multicouches W/Cu a nécessité l'étude d'un moyen permettant de s'assurer de la planéité des couches. La précompaction à froid de chacune des couches avant l'introduction de la suivante permet d'atteindre cet objectif. Les conditions déterminées pour les assemblages composés d'une seule couche ont permis d'obtenir des assemblages bicouches intègres. L'étude des couches intercalaires par cartographie EDX a montré que la composition de chacune des couches intercalaires est égale à la composition avant l'étape d'assemblage/frittage. L'analyse des cartographies EDX a permis de déterminer la composition chimique moyenne des couches

intercalaires et a surtout montré la présence de zones de transition au niveau des différentes interfaces. L'épaisseur de cette zone de transition est de 150 μm à l'interface CuCrZr/ $\text{W}_y\text{Cu}_{1-y}$ et de 50 μm à l'interface W/ $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$.

Le phénomène de formation de l'interface $\text{W}_y\text{Cu}_{1-y}$ /CuCrZr a été étudié. L'identification du phénomène a été réalisée à partir de la localisation des précipités CuCr_2 dans le CuCrZr et dans la couche intercalaire de composition chimique $\text{W}_{40}\text{Cu}_{60}$. La localisation de chrome dans la couche intercalaire indique une migration de cuivre du CuCrZr vers la couche intercalaire. L'infiltration est, ainsi, le phénomène responsable de la formation de l'interface $\text{W}_y\text{Cu}_{1-y}$ /CuCrZr. Néanmoins, une analyse par MEB-EBSD pourrait permettre de différencier le mécanisme entre une diffusion chimique du cuivre de celui d'infiltration du CuCrZr dans les pores de la couche $\text{W}_{40}\text{Cu}_{60}$.

L'épaisseur différente des zones de transition des interfaces $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$ / $\text{W}_y\text{Cu}_{1-y}$ comparée à celle de l'interface $\text{W}_y\text{Cu}_{1-y}$ /CuCrZr semble indiquer un phénomène différent mis en jeu. L'observation des différentes interfaces $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$ / $\text{W}_y\text{Cu}_{1-y}$ a montré la difficulté de localiser parfaitement l'interface. La zone de transition est importante ($> 200 \mu\text{m}$). De plus, une continuité dans les agglomérats de tungstène rend encore plus difficile la localisation de l'interface.

L'étude de l'interface W/ $\text{W}_{80}\text{Cu}_{20}$ a permis d'identifier le phénomène associé à la formation de l'interface W/ $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$. Sachant qu'aucune liaison W/W n'a été observée, indiquant un franchissement des grains de tungstène au travers de l'interface, le phénomène associé à la formation de cette interface est l'extrusion du cuivre de la couche intercalaire dans les pores du plot de tungstène.

L'élimination de la fissuration dans le tungstène a été étudiée en modifiant la configuration de l'assemblage (assemblage asymétrique au lieu d'un assemblage symétrique) et en modifiant l'épaisseur du bloc de CuCrZr en vue de modifier le champ de contraintes au niveau du plot de tungstène. En effet, il a été démontré qu'une augmentation de l'épaisseur du bloc de CuCrZr entraîne un changement de mode de fissuration avec en particulier l'élimination de la fissuration en calotte. Cette solution d'augmenter l'épaisseur du bloc de CuCrZr n'étant pas envisageable, il a été décidé de réaliser un assemblage par diffusion de blocs massifs préalablement frittés, éliminant ainsi l'état de densification des couches intercalaires. En effet, le retrait induit par la densification des mélanges $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$ augmente les contraintes au sein de tungstène.

Enfin, un assemblage intègre et non fissuré composé d'un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles W/Cu entre un plot de tungstène et un plot de CuCrZr a été élaboré par le frittage préalable du FGM composé de trois couches intercalaires $\text{W}_x\text{Cu}_{1-x}$ (Figure 4-44).

Bibliographie

- [Aguirre, 2009] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. Llorca, M.A. Monge, R. Pareja. (2009). Mechanical Behavior of W-Y₂O₃ and W-Ti Alloys from 25°C to 1000°C. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, 40(10), 2283-2290.
- [Aguirre, 2011] M.V. Aguirre, A. Martín, J.Y. Pastor, J. Llorca, M.A. Monge, R. Pareja. (2011). Mechanical properties of tungsten alloys with Y₂O₃ and titanium additions. *Journal of Nuclear Materials*, 417(1-3), 516-519.
- [Angere, 2005] P. Angere, E. Neubauer., G. Korg. (2005). Compaction behavior of various refractory metal powders and their correlated carbides during the spark plasma sintering (SPS) process. *Paper presented at the Sintering 2005*
- [Autissier, 2013] E. Autissier, M. Richou, F. Bernard, M. Missirlian. (2013). Design optimization of plasma facing component with functional gradient material Cu/W interlayer. *Fusion Engineering and Design*, 88(9-10), 1714-1717.
- [Autissier, 2014] E. Autissier, M. Richou, L. Minier, F. Naimi, G. Pintsuk, F. Bernard. (2014). Spak Plasma Sintering of pure and doped tungsten as plasma facing materials. *Physica Scripta*, T159(014034), 1-4.
- [Avettand-Fénoël, 2002] M-N. Avettand-Fénoël, R. Taillard, J. Dhers, N. Llorca, J. Foct. (2002). Sintering of ball milled powders of tungsten and yttrium alloyed. *Paper presented at the Matériaux 2002, Tours*.
- [Babak, 1983] A. Babak (1983). Effect of recrystallization on the fracture toughness of tungsten. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 22(4), 316-318.
- [Barabash, 2000] V. Barabash, M. Akiba., A. Cardella, I. Mazul, B.C. Odegard Jr, L. Plöchl, R. Tivey, G. Vieider. (2000). Armor and heat sink materials joining technologies development for ITER plasma facing components. *Journal of Nuclear Materials, Part 2*(283-287), 1248-1252.
- [Belmonte, 2010] T. Belmonte. (2010). Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse. *Techniques de l'ingénieur*, m1660, 1-10.
- [Bernache-Assolant, 2005] D. Bernache-Assolant, J. Bonnet. (2005). Frittage : aspect physico-chimique - Partie 1 : frittage en phase solide. *Technique de l'ingénieur*, AF 6 620, 1-19.
- [Bernard, 1999] F. Bernard, (1996). *De l'introduction mécanique dans l'élaboration de la poudre au massif nanométrique vers la maîtrise des propriétés thermo-mécaniques*. Habilitation à diriger des recherches.
- [Bessot, 1985] J. Bessot. (1985). Dépôts par pulvérisation cathodique. *Techniques de l'ingénieur*, m1657, 1-25.
- [Biesheuvel, 2001] P.M. Biesheuvel, V. Breedveld., A.P. Higler, H. Verweij. (2001). Graded membrane supports produced by centrifugal casting of a slightly polydisperse suspension. *Chemical Engineering Science*, 56(11), 3517-3525.
- [Blaschko, 1996] O. Blaschko, M. Prem, G. Leichtfried. (1996). Porosity evolution during sintering in tungsten powders of different grain size. *Scripta materialia*, 34(7), 1045-1049.
- [Bonifacio, 2013] C. Bonifacio, T. Holland., K. Benthem. (2013). Evidence of surface cleaning during electric filed assisted sintering. *Scripta Materialia*, 69(11-12), 769-772.
- [Borchardt, 1960] H. Borchardt, (1963). Yttrium-Tungsten Oxides. *Inorganic Chemistry*, 2(1), 170-173.
- [Bordia, 1993] R.K. Bordia, A. Jagota. (1993). Crack-growth and damage in constrained sintering films. *Journal of American Ceramic Society*, 76(10), 2475-2485.

- [Briant, 1993] C. Briant (1993). Potassium bubbles in tungsten wire. *Metallurgical Transactions A*, 24(5), 1073-1084.
- [Butrymowicz, 1975] D.B. Butrymowicz, J. Manning., M.E. Read. (1975). Diffusion in copper and copper alloys Part III. Diffusion in systems involving elements of the groups IA, IIA, IIIB, IVB, VB, VIB and VIIB. *Journal of Physics and Chemical Reference Data*, 4(1), 177-249.
- [Carlson, 1990] O. Carlson. (1990). The O-Y (Oxygen-Yttrium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11(1), 61-66.
- [Chaim, 2005] R. Chaim, M. Margulis. (2005). Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, 407(1-2), 180-187.
- [Chaim, 2011] R. Chaim, R. Reshef, G. Liu, Z. Shen. (2011). Low-temperature spark plasma sintering of NiO nanoparticles. *Materials Science and Engineering : A*, 528(6), 2936-2940.
- [Chevet, 2009] G. Chevet, J. Schlosser., E. Martin, V. Herb, G. Camus. (2009). Damage of actively cooled plasma facing components of magnetic confinement controlled fusion machines. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2), 246-249.
- [Chong, 2007] F.L. Chong, J. Chen, J.G. Li. (2007). Evaluation of tungsten coatings on CuCrZr and W/Cu FGM under high heat flux and HT-7 limiter plasma irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 363-365, 1201-1205.
- [Cremer 1944] G.D. Cremer. (1944). *Powder Metallurgy U.S. patent 2 355 954*.
- [De Hoog, 1982] F.R. De Hoog, J. Knight., A.N. Stokes. (1982). An improved method for numerical inversion of Laplace transforms. *SIAM Journal on Scientific and statistical computing*, 3(3), 357-366.
- [Döring, 2003] J.-E. Döring, R. Vassen, G. Pintsuk, D. Stöver. (2003). The processing of vacuum plasma-sprayed tungsten-copper composite coating for high heat flux components. *Fusion Engineering and Design*, 66-68, 259-263.
- [Einstein, 1905] A. Einstein, (1905). On the electrodynamics of moving bodies. *Annalen der Physik*, 17, 891-914.
- [El-Atwani, 2011] O. El-Atwani, D. Quach, M. Efe, P.R. Cantwell, B. Heim, B. Schultz et al. (2011). Multimodal grain sizes distribution and high hardness in fine grained tungsten fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering*, 528(18), 5670-5677.
- [Escourbiac, 2005] F. Escourbiac, I. Bobin-Vastra, V. Kuznetsov, M. Missirlian, B. Schedler, J. Schlosser. (2005). A mature industrial solution for ITER divertor plasma facing components: Hypervapotron cooling concept adapted to Tore Supra flat tile technology. *Fusion Engineering and Design*, 75-79, 387-390.
- [Escourbiac, 2007] F. Escourbiac, A. Durocher, A. Grosman, F. Cisondi, X. Courtois, J.L. Farjon, J. Schlosser, M. Merola, R. Tivey. (2007). Qualification, commissioning and in situ monitoring of high heat flux plasma facing components. *Fusion Engineering and Design*, 82(15-24), 1730-1738.
- [Escourbiac, 2009] F. Escourbiac, S. Constans, N. Vignal, V. Cantone, M. Richou, A. Durocher, B. Riccardi, I. Bobin, J.L. Jouvelot, M. Merola. (2009). Experimental activity on the definition of acceptance criteria for the ITER divertor plasma facing components. *Fusion Engineering and Design*, 84(2-6), 747-751.
- [Frayssines, 2014] P-E Frayssines, J. Gentzibittel., A. Guilloud, P. Bucci, T. Soreau, N. Francois, F. Primaux, S. Heikkinen, F. Zacchia, R. Eaton, V. Barabash, R. Mitteau. (2014). CuCrZr alloy microstructure and mechanical properties after hot isostatic pressing bonding cycles. *Physica Scripta*, T159(014018), 1-6.
- [Frisk, 1996] K. Frisk, A. Guillermet. (1996). Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system. *Journal of Alloys and Compounds*, 238(1-2), 167-179.

- [Garkusha, 2009] I.E. Garkusha, N. Arkhipov, N.S. Klimov, V.A. Makhraj, V.M. Safronov, I. Landman, V.I. Tereshin. (2009). The latest results from ELM-simulation experiments in plasma accelerators. *Physica Scripta*, T138(014054).
- [Gasik, 1998] M. Gasik. (1998). Micromechanical modelling of functionally graded materials. *Computational Materials Science*, 13(1-2), 42-55.
- [Gillia, 2011] O. Gillia, B. Caillens. (2011). Fabrication of a material with composition gradient for metal/ceramic assembly. *Powder Technology*, 208(2), 355-366.
- [Gludovatz, 2010] B. Gludovatz, S. Wurster, A. Hoffmann, R. Pippan. (2010). Fracture toughness of polycrystalline tungsten alloys. *International journal of refractory tungsten alloys*, 28(6), 674-678.
- [Green, 2008] D.J. Green, O. Guillon., J. Roedel. (2008). Constrained sintering: A delicate balance of scales. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1451-1466.
- [Grosman, 2004] A. Grosman, P. Bayetti, P. Chappuis, J.J. Cordier, A. Durocher, F. Escourbiac, D. Guilhem, M. Lipa, G. Marbach, R. Mitteau, J. Chlosser. (2004). High heat flux components in fusion devices: from current experience in Tore Supra towards the ITER challenge. *Journal of Nuclear Materials*, 1(Part A), 909-913.
- [Groza, 2000] J.R. Groza, A. Zavaliangos. (2000). Sintering activation by external electrical field. *Materials Science and Engineering : A*, 287(2), 171-177.
- [Groza, 2003] J.R. Groza, A. Zavaliangos. (2003). Nanostructured bulk solids by field activated sintering. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(1), 24-33.
- [Hall, 1951] E.O. Hall (1951). The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9), 747-753.
- [Hay, 2009] B. Hay, J. Filtz, J. Hameury, G. Davée, L. Rongione, O. Enouf. (2009). Thermal diffusivity measurement of ceramic coatings at high temperature using "Frontface" and "Rear-face" Laser flash methods. *International Journal of Thermophysics*, 30(4), 1270-1278.
- [He, 2013] G. He, P. Zhao, S. Guo, Y. Chen, G. Liu, J. Li. (2013). In situ synthesis and bonding of Cu to W-Cu composite by combustion synthesis and centrifugal infiltration. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 71-74.
- [Herschitz, 1984] R. Herschitz, D. Seidman. (1984). An atomic resolution study of radiation-induced precipitation and solute segregation effects in a neutron-irradiated W-25 at% Re alloy. *Acta Materialia*, 32(8), 1155-1171.
- [Hillman, 1996] C. Hillman, Z. Suo., FF. Lange. (1996). Cracking of laminates subjected to biaxial tensile stresses. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(8), 2127-2133.
- [Hirai, 2009] T. Hirai, G. Pintsuk, J. Linke, M. Batilliot. (2009). Cracking failure study of ITER-reference tungsten grade under single pulse thermal shock loads at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 390-391, 751-754.
- [Hoepfner, 2003] T.P. Hoepfner, E. Case (2003). The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite. *Ceramics International*, 29(6), 699-706.
- [Hong, 2008] C.-Q. Hong, X. Zhang, W.-J. Li, J.-C. Han, S.-H. Meng. (2008). A novel functionally graded materials in the ZrB₂-SiC and ZrO₂ system by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering*, 498(1-2), 437-441.
- [Ilic, 2007] D.J. Ilic, J. Fiscina., C.J.R. Gonzalez-Olivier, F. Mücklich. (2007). Sintering behavior of self-formed tungsten graded preform suitable for Cu-W fabrication. *Advanced Engineering materials*, 9(7), 1192-1197.
- [Inoue, 1966] K. Inoue, (Artist). (1966). *Electric-discharge sintering U.S. Patent 3 241 956*.
- [Inoue, 1967] K. Inoue, (Artist). (1967). *Apparatus for electrically sintering discrete bodies U.S. Patent 3 250 892*.
- [Ishijima, 2004] Y. Ishijima, H. Kurishita, K. Yubuta, H. Arakawa, M. Hasegawa, Y. Hiraoka, T.

- Takida, K. Takebe. (2004). Current status of ductile tungsten alloy development by mechanical alloying. *Paper presented at the Proceedings of the 11th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-11)*
- [ITER handbook, 2008] ITER materials Handbook (2008)
- [Itoh, 1996] Y. Itoh, M. Takahashi, H. Takano. (1996). Design of tungsten/copper graded composite for high heat flux components. *Fusion Engineering and Design*, 31(4), 279-289.
- [Johnson, 2005] J.L. Johnson, R. German (2005). *Liquid Phase Sintering of Functionally Graded W-Cu Composites*. Paper presented at the 16th International Plansee Seminar.
- [Kieback, 2003] B. Kieback, A. Neubrandn, H. Riedel. (2003). Processing techniques for functionally graded materials. *Materials Science and Engineering*, 362(1-2), 81-105.
- [Kim, 2001] Y. Kim, N. Oh, S.-T. Oh, I.-H. Moon. (2001). Thermal conductivity of W-Cu composites at various temperatures. *Materials Letter*, 51(5), 420-424.
- [Kim, 2009] Y. Kim, K. Lee, E. Kim, D. Cheong, S. Hong. (2009). Fabrication of high temperature oxides dispersion strengthened tungsten composites by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(5), 842-846
- [Kitsunai, 1999] Y. Kitsunai, H. Kurishita, H. Kayano, Y. Hiraoka, T. Igarashi, T. Takida. (1999). Microstructure and impact properties of ultra-fine grained tungsten alloys dispersed with TiC. *Journal of Nuclear Materials*, 271-272, 423-428.
- [Komarov, 2007] V. Komarov, H. Heidl, R. Tivey, J. Palmer. (2007). Design progress of the ITER divertor cassette-to-vacuum vessel locking system. *Fusion Engineering and Design*, 82, 1866-1870.
- [Kulcinski, 1964] G.L. Kulcinski, P. Wagner, L.R. Cowder. (1964). The effect of porosity and pore interconnection on the thermal conductivity and electrical resistivity of tungsten. *Journal of the less-common metals*, 7(5), 383-392.
- [Lahmani, 2006] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy. (2006). *Les nanosciences, 2. Nanomatériaux et nanochimie*" (Belin ed.).
- [Lassner, 1999] E. Lassner, W. Schubert. (1999). *Tungste : properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds*.
- [Lawson, 1956] J. Lawson. (1956). Some criteria for a power producing thermonuclear reactor. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 70(1), 6-10.
- [Lee, 1995] J.S. Lee, T. Kim (1995). Densification and microstructure of the nanocomposite W-Cu powders. *Nanostructured Materials*, 6(5-8), 691-694.
- [Lian, 2013] Y. Lian, X. Liu, Z. Xu, J. Song, Y. Yu. (2013). Preparation and properties of CVD-W coated W/Cu FGM mock-ups. *Fusion Engineering and Design*, 88(9-10), 1694-1698.
- [Linke, 2007] J. Linke, F. Escourbiac, I.V. Mazul, R. Nygren, M. Rödiger, J. Schlosser, S. Susuki. (2007). High heat flux testing of plasma facing materials and components - Status and perspectives for ITER related activities. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370(Part B), 1422-1431.
- [Lipschultz, 2007] B. Lipschultz, X. Bonnin, G. Counsell, A. Kallenbach, A. Kukushkin, K. Krieger, A. Leonard, A. Loarte, R. Neu, R.A. Pitts, T. Rognien, J. Roth, C. Skinner, J.L. Terry, E. Tsitrone, D. Whyte, S. Zweben, N. Asakura, D. Coster, R. Doerner, R. Dux, G. Fed. (2007). Plasma-surface interaction, scrape-off layer and divertor physics: implications for ITER. *Nuclear Fusion*, 47(9), 1189-1205.
- [Loarer, 2009] T. Loarer, (2009). Fuel retention in tokamaks. *Journal of Nuclear Materials*, 390-391, 20-28.
- [Loarte, 2003] A. Loarte, G. Saibene, R. Sartori, M. Becoulet, L. Horton, T. Eich, A. Herrmann, M. Laux, G. Matthews, S. Jachmich, N. Asakura, A. Chankin, A.

- Leonard, G. Porter, G. Federici, M. Shimada, M. Sugihara, G. Janeschitz. (2003). ELM energy and particle losses and their extrapolation to burning plasma experiments. *Journal of Nuclear Materials*, 313-316, 962-966.
- [Luedtke, 2004] A. Luedtke, (2004). Thermal management materials for high-performance applications. *Advanced Engineering materials*, 6(3), 142-144.
- [Lutterotti, 2010] L. Lutterotti, (2010). Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics research B*, 268(3-4), 334-340.
- [L'vov, 1966] S.N. L'vov, P. Mal'ko, L.V. Nevskaya, V.F. Nemchenko. (1966). Thermal and electrical properties of porous tungsten and tungsten-molybdenum cathode material. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 5(5), 416-420.
- [Mabuchi, 1996] M. Mabuchi, K. Okamoto, N. Saito, M. Nakanishi, Y. Yamada, T. Asahina, T. Igarashi. (1996). Tensile properties at elevated temperature of W-1%La₂O₃. *Materials Science and Engineering: A*, 214(1-2), 174-176.
- [Mabuchi, 1997] M. Mabuchi, K. Okamoto, N. Saito, T. Asahina, T. Igarashi. (1997). Deformation behavior and strengthening mechanisms at intermediate temperatures in W-La₂O₃. *Materials Science and Engineering: A*, 237(2), 241-249.
- [Maillet, 2000] D. Maillet, S. André, J.-C. Batsale, A. Degiovanni, C. Moyne. (2000). *Thermal quadrupole* (). New York: Wiley & Sons.
- [Makhankov, 2001] A. Makhankov, V. Barabash, N. Berkhov, V. Dlvavin, R. Ginitullin, S. Grigoriev, C. Ibbott, V. Komarov, A. Labusov, I. Mazul, J. McDonald, V. Tanchuk, D. Youchison. (2001). Investigation of cascade effect failure for tungsten armour. *Fusion Engineering and Design*, 56-57, 337-342.
- [Mal'ko, 1968] P.I. Mal'ko, V. Nemchenko, S.N. L'vov. (1968). Calculation of the thermal and electrical conductivities of porous tungsten by means of unified conduction formulas. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 7(7), 551-554.
- [Mamatha, 2012] T.G. Mamatha, A. Patnaik, S. Biswas, B. Satapathy, A.K. Redhewall. (2012). Thermo-mechanical and crack position on stress intensity factor in particle-reinforced Zinc-Aluminium alloy composites. *Computational Materials Science*, 55, 100-112.
- [Matejicek, 2005]. J. Matejicek, P. Chraska, J. Linke. (2005). Thermal Spray Coatings for fusion Applications - Review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1), 64-83.
- [Matsugi, 2003] K. Matsugi, H. Kuramoto, O. Yanagisawa, M. Kiritani. (2003). A case study for production of perfectly sintered complex compacts in rapid consolidation by spark sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 354(1-2), 234-242.
- [Merola, 2002] M. Merola, A. Orsini, E. Visca, S. Libera, L.F. Moreschi, S. Storai, B. Panella, E. Campagnoli, G. Ruscica, C. Bosco. (2002). Influence of the manufacturing heat cycles on the CuCrZr properties. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311, 677-680.
- [Miller, 1992] D.P. Miller, J. Lannuti, R.N. Yancey. (1992). Functionally gradient NiAl/Al₂O₃ structures. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1, 365-373.
- [Milman, 1986] Y.V. Milman, A.B. Olshanskii, I.V. Gridneva, N.P. Korzhova, S.I. Chugunova. (1986). Mechanism of fracture of dispersion-strength tungsten. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 25(7), 557-560.
- [Minier, 2008] Minier, L. (2008). *Influence du frittage "flash" sur l'obtention de nanostructures dans des systèmes métalliques et céramiques.*, Université de Bourgogne, Dijon.
- [Missirlian, 2001] M. Missirlian, J. Schlosser, M. Lipa, R. Mitteau, Ph. Chappuis, C. Portafaix. (2001). Design criteria for Tore Supra high heat flux components. *Fusion Engineering and Design*, 56-57, 457-463.
- [Mitteau, 2007] R. Mitteau, J. Missiaen, P. Brustolin, O. Ozer, A. Durocher, C. Ruset, C.P.

- Lungu, X. Courtois, C. Dominicy, H. Maier, C. Grisolia, G. Piazza, P. Chappuis. (2007). Recen developments toward the use of tungsten as armour material in plasma facing components. *Fusion Engineering and Design*, 82(15-24), 1700-1705.
- [Moon, 2001] J. Moon, A. Caballero, L. Hozer, Y. Chiang, M. Cima. (2001). Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP™) process. *Materials Science and Engineering : A*, 1-2(110), 119.
- [Morin, 2012] Morin, C. (2012). *Elaboration par frittage flash de composés céramique/métal pour la protection balistique*. .
- [Munir, 2006] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini. (2006). The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41(3), 763-777.
- [Naimi, 2013] F. Naimi, L. Minier, S. Le Gallet, H. Couque, F. Bernard. (2013). Dense nanostructured nickel produced by SPS from mechanically activated powders: enhancement of mechanical properties. *Journal of nanomaterials*, 674843.
- [Naimi, 2014] F. Niami. (2014). Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l'assemblage de matériaux métalliques par SPS, soutenue le 26 novembre 2013. Université de Bourgogne
- [Nawka, 2010] S. Nawka, T. Schubert, A. Brendel, A. Zivelonghi, J. H. You, B. Kieback. (2010). Synthesis, Characterization and FEM-simulation of W/CuCrZr-Composites for Extreme Thermal Applications. *Paper presented at the PM2010 World Congress, Florence, Italy*.
- [Niino, 1987] M. Niino, (1987). Design of functionally gradient material. *Science and Technology Japan*, 18(3), 18-46.
- [Nukiyama, 1934] S. Nukiyama, (1934). The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure. *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers traduit dans International Journal of Heat and Mass Transfer* 1966, 37(9), 367-374.
- [Okamoto, 2000] H. Okamoto. (2000). W-Y (Tungsten-Yttrium). *Journal of Phase Equilibria*, 21(6), 575-575.
- [Okamoto, 2008] H. Okamoto, (2008). C-W (CarbonTungsten). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 29(6), 543-544.
- [Omori, 2000] M. Omori, (2000). Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering: A*, 287(2), 183-188.
- [Orrù, 2009] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao. (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials science and engineering R*, 63, 127-287.
- [Ozaki, 2000] K. Ozaki, K. Kobayashi, T. Nishio, A. Matsumoto, A. Sugiyama. (2000). Sintering phenomena on initial stage in pulsed current sintering. *Journal of the japan society of powder and powder metallurgy*, 47(3), 293-297.
- [Ozer, 2007] O. Ozer, J. Missiaen, S. Lay, R. Mitteau. (2007). Processing of tungsten/copper materials from W-CuO powder mixtures. *Materials Science and Engineering*, 460-461, 535-541.
- [Pascal, 2012] C. Pascal, A. Thomazic., A. Antoni-Zdziobek. (2012). Pressureless co-sintering behaviour of a steel/cemented carbide component: model bimaterial. *International Journal of Materials Research*, 103(3), 296-308.
- [Pintsuk, 2003] G. Pintsuk, S. Brünings, J.-E. Döring, J. Linke, I. Smid, L. Xue. (2003). Development of W/Cu- functionally graded materials. *Fusion Engineering and Design*, 66-68, 237-240.

- [Pintsuk, 2007] G. Pintsuk, I. Smid, J.-E. Döring, W. Hohenauer, J. Linke. (2007). Fabrication and characterization of vacuum plasma sprayed W/Cu-composites for extreme thermal conditions. *Journal of Materials Science*, 42(1), 30-39.
- [Pintsuk, 2010] G. Pintsuk, I. Uytendhouwen (2010). Thermo-mechanical and thermal shock characterization of potassium doped tungsten. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(6), 661-668.
- [Pintsuk, 2012] G. Pintsuk. (2012). Tungsten as a Plasma-Facing Material. *Comprehensive Nuclear Materials*, 4, 551-581.
- [Pintsuk, 2013a] G. Pintsuk, D. Blaboeva, J. Opschoor. (2013). Thermal shock behavior of tungsten based alloys manufactured via powder injection molding. *Journal of Nuclear Materials*.
- [Pintsuk, 2013b] G. Pintsuk, Th Loewenhoff. (2013). Impact of microstructure on the plasma performance of industrial and high-end tungsten grades. *Journal of Nuclear Materials*, 438(S), 945-948.
- [Poaletti, 2011] Paoletti, I. (2011). *Technique d'assemblage pour les métaux*. .
- [Proner, 1999] A. Proner, (1999). Revêtement par projection thermique. *Techniques de l'ingénieur, M 1645*, 3-20.
- [Psakhie, 2013] S. Psakhie, V. Ovcharenko., B. Yu, E. Shilko, S. Astafurov, Y. Ivanov, A. Byeli, A. Mokhovikov. (2013). Influence of features of interphase boundaries on mechanical properties and fracture pattern in metal-ceramic composite. *Journal of Materials Science and Technology*, 29(11), 1025-1034.
- [Ragani, 2011] J. Ragani, (2011). *Elaboration par co-déformation de matériaux stratifiés alliage léger/verre métallique*. .
- [Raharijaona, 2009] J. Raharijaona, (2009). *Elaboration de matériaux W-Cu à gradient de propriétés fonctionnelles- Application aux composants face au plasma*.
- [Ravi, 2006] D. Ravi, D. Green. (2006). Sintering stresses and distortion produced by density differences in bi-layer structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(1-2), 17-25.
- [Rice, 1996] R. Rice (1996). Comparison of physical property-porosity behaviour with minimum solid area models. *Journal of Materials Science*, 31(6), 1509-1528.
- [Rieth, 2005] M. Rieth, B. Dafferner. (2005). Limitations of W and W-1%La₂O₃ for use as structural materials. *Journal of Nuclear Materials*, 342(1-3), 20-25.
- [Rieth, 2009] M. Rieth, A. Hoffmann. (2009). Impact Bending Tests on Selected Refractory Materials. *Advanced Materials Research*, 59, 101-104.
- [Rigal, 2000] E. Rigal, P. Bucci, G. Le Marois. (2000). Fabrication of monoblock high heat flux components for ITER divertor upper vertical target using hot isostatic pressing diffusion welding. *Fusion Engineering and Design*, 49-50, 317-322.
- [Rogal, 2010] L. Rogal, J. Dutkiewicz, T. Czeppe, J. Bonarski, B. Olszowska-Sobieraj. (2010). Characteristics of 100Cr6 bearing steel after thixoforming process performed with prototype device. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(3), 1033-1036.
- [Rohde, 2009] M. Rohde, I. Südmeyer, A. Urbanek, M. Torge. (2009). Joining of alumina and steel by a laser supported brazing process. *Ceramics International*, 35(1), 333-3337.
- [Rubel, 2012] M. Rubel, D. Ivanova., V. Philipps, M. Zlobinski, A. Huber, P. Petersson, B. Schweer. (2012). Efficiency of fuel removal techniques tested on plasma-facing components from the TEXTOR tokamak. *Fusion Engineering and Design*, 87(5-6), 935-940.
- [Ruys, 2001] A.J. Ruys, E.B. Popov, D. Sun, J.J. Russel, C.C.J. Murray. (2001). Functionally graded electrical/thermal ceramic systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11), 2025-2029.

- [Ryu, 2003] H.J. Ryu, S. H. Hong. (2003). Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 363(1-2), 1879-1884.
- [Saito, 2002] S. Saito, K. Fukaya, S. Ishiyama, K. Sato. (2002). Mechanical properties of HIP bonded W and Cu-alloys joint for plasma facing components. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311(2), 1542-1546.
- [Saravanan, 2013] P. Saravanan, J. Hsu, D. Sivaprahasam, S.V. Kamat. (2013). Structural and magnetic properties of g-Fe₂O₃ nanostructured compacts processes by spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 346, 175-177.
- [Schlosser, 2005] J. Schlosser, F. Escourbiac, M. Merola, S. Fouquet, P. Bayetti, J.J. Cordier, A. Grosman, M. Missirlian, R. Tivey, M. Rödig. (2005). Technologies for ITER divertor vertical target plasma facing components. *Nuclear Fusion*, 45(6), 512-518.
- [Sepulveda, 2000] J.L. Sepulveda, D. JECH (2000). *Functionally graded copper/tungsten metal composites*. Paper presented at the Powder Metallurgy World Congress 2000.
- [Shen, 2007] W.-P. Shen, Q. Li, K. Chang, Z.-J. Zhou, C.-C. Ge. (2007). Manufacturing and testing W/Cu functionally graded material mock-up for plasma facing components. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370, 1149-1453.
- [Smirnov, 2010] V. Smirnov, (2010). Tokamak foundation in USSR/Russia 1950-1990. *Nuclear Fusion*, 50(014003), 1-8.
- [Subramanian, 1991] P.R. Subramanian, D. Laughlin. (1991). Phase Diagrams of binary tungsten alloys: Cu-W (Copper-Tungsten). *ASM International*, 76-79.
- [Suttrop, 1999] W. Suttrop, V. Mertens., H. Murmann, J. Neuhauser, J. Schweinzer, ASDEX-Upgrade Team. (1999). Operational limits for high edge density H-mode tokamak operation. *Journal of Nuclear Materials*(266-269), 118-123.
- [Tanaka, 1981] T. Tanaka, (1981). Joining of ceramics to metals. *Nippon Steel Technical Report*, 37, 1-31.
- [Taylor, 1933] G. Taylor. (1933). *Apparatus for making hard metal compositions U.S. Patent 1 896 854*.
- [Tokita, 1999] M. Tokita. (1999). Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering. *Materials Science Forum*, 308-311, 83-88.
- [UNPD, 1994] World population growth from year 0 to stabilization. Population Division, Department of Economic and Social Information and Policy Analysis, United Nations
- [Veleva, 2009] L. Veleva, Z. Oksiuta, U. Vogt, N. Baluc. (2009). Sintering and characterization of W-Y and W-Y₂O₃ materials. *Fusion Engineering and design*, 84(7-11), 1920-1924.
- [Wakashima, 1990] K. Wakashima, T. Hirano, M. Niino. (1990). Functionally gradient materials (FGM) architecture: a new type of ceramic-metal assemblage designed for hot structural components. *Proceedings ESA Sump "Space applications of advanced structural materials" ESTEC*, 97-102
- [Wang, 2013] S. Wang, Y. Ling, P. Zhao, N. Zang, J. Wang, S. Guo, J. Zhang, G. Xu. (2013). Bonding tungsten, W-Cu alloy and copper with amorphous Fe-W alloy transition. *Fusion Engineering and Design*, 88(4), 248-252.
- [Watanabe, 2010] Y. Watanabe, H. Sato. (2010). Review fabrication of functionally graded materials under a centrifugal force. In *Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry* (Vol. 7, pp. 133-50).
- [Wurster, 2010] S. Wurster, B. Gludovatz., R. Pippan. (2010). High temperature fracture experiments on tungsten-rhenium alloys. *International journal of refractory*

-
- metals and hard metals*, 28(6), 692-697.
- [Yanagisawa, 2003]** O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, M. Komatsu. (2003). Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge. *Materials Science and Engineering: A*, 350(1-2), 184-189.
- [Yar, 2011]** M.A. Yar, S. Wahlberg, Hans Bergqvist, H.G. Salem, M. Johnsson, M. Muhammed. (2011). Spark plasma sintering of tungsten–yttrium oxide composites from chemically synthesized nanopowders and microstructural characterization. *Journal of Nuclear Materials*, 412(2), 227-232.
- [You, 2013]** J.-H. You, A. Brendel, S. Nawka, T. Schubert, B. Kieback. (2013). Thermal and mechanical properties of infiltrated W/CuCrZr composite materials for functionally graded heat sink application . *Journal of Nuclear Materials* , 438(1-3), 1-6.
- [Zaefferer, 2012]** S. Zaefferer, N.N. Elhami, P. Konijnenberg. (2012). Electron backscatter diffraction (EBSD techniques for studying phase transformations in steel. *Phase Transformations in Steels*, 2, 557-587
- [Zhang, 2009]** Z.H. Zhang, F. Wang, S.K. Lee, Y. Liu, J.W. Cheng, Y. Liang. (2009). Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process. *Materials Science and Engineering A*, 523(1-2), 134-138.
- [Zohm, 1996]** H. Zohm. (1996). The physics of edge localized modes (ELMs) and their role in power and particle exhaust. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 38, 1213-1223.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier et d'optimiser le cofrittage par Spark Plasma Sintering de matériaux à gradient de propriétés fonctionnelles tungstène-cuivre (MGF@W/Cu), en vue de l'élaboration de matériaux pour les composants face au plasma du divertor des futures machines de fusion thermonucléaire de type ITER. Dans ces composants, le tungstène est le matériau d'armure et le CuCrZr est le matériau de structure.

L'étude du frittage du tungstène par SPS a permis de déterminer les conditions de frittage de ce matériau. La température de frittage de 1900 °C atteinte avec une vitesse de 100 °C/min pendant 10 min sous 100 MPa de pression a permis d'obtenir une densité de 95,5 % (W-PTA_f). Cette densité étant inférieure à la densité recommandée par ITER et la température de frittage étant nettement supérieure à celle de fusion du cuivre, l'activation du frittage par le broyage et le dopage du tungstène par Y₂O₃ a été étudiée. Le broyage pendant 24 h et le dopage du tungstène par 2 % en masse d'Y₂O₃ a permis d'une part, de diminuer la température de frittage de 200 °C et, d'autre part, d'atteindre après frittage une densité de 99 % (W-PTA-2 %-B_f). Des tests représentatifs d'événements énergétiques (1 MJ pendant 1 ms) ont été réalisés sur un échantillon de W-PTA_f et de W-PTA-2 %-B_f. Ces tests ont montré que le W-PTA-2 %-B_f ne survit pas à ces événements. Dans la suite de l'étude, le W-PTA_f sera utilisé dans les assemblages. La température de frittage du tungstène n'étant pas compatible pour un cofrittage du W avec le Cu sans fusion du cuivre, notre étude s'est orientée vers la réalisation d'un matériau à gradient de fonction (MGF@W/Cu) en vue de son utilisation comme couche de compliance entre le tungstène et le cuivre.

Afin de réaliser un matériau à gradient de fonction W/Cu comme couche de compliance, il est alors envisagé d'utiliser une ou plusieurs couche intercalaire de poudre W_xCu_{1-x} entre le W et le CuCrZr. La nature et l'épaisseur de chacune des couches composant la couche de compliance ont été déterminées par calculs par éléments finis. En effet, nous avons réalisé une modélisation thermomécanique du composant face au plasma en opération dans l'hypothèse ou celui-ci est équipé du matériau à gradient de fonction en guise de couche de compliance. Les calculs montrent que la composition idéale de la couche intercalaire en contact avec le tungstène est W₈₀Cu₂₀. La composition idéale de la couche intercalaire en contact avec le CuCrZr est W₄₀Cu₆₀. Les calculs montrent également que l'utilisation d'une couche intercalaire (W₆₀Cu₄₀) entre W₈₀Cu₂₀ et W₄₀Cu₆₀ permet de réduire le risque de rupture dans le MGF. Ces différents mélanges de poudres W_xCu_{1-x} ont été préparés par la société Eurotungstène. Les poudres sont composées de grains de cuivre dendritiques de taille 0,5x10 μm² et des agglomérats de 30 μm de tungstène. Les grains de tungstène ont, quant à eux, une taille de 70 nm. Les conditions de frittage de ces poudres seules ont été optimisées afin de maximiser la densification des couches intercalaires. La densité maximale atteinte pour la poudre W₄₀Cu₆₀ est d'environ 94 %. La densité maximale atteinte pour la poudre W₆₀Cu₄₀ est d'environ 90 %. Enfin la densité maximale atteinte pour la poudre W₈₀Cu₂₀ est de 88 %. Ainsi, la densité maximale atteignable, sans fusion du cuivre, diminue lorsque la quantité de tungstène augmente. Nous avons montré que les conductivités thermiques et les modules d'Young des échantillons frittés dépendent de la concentration en cuivre mais également de leur densité relative respective. Ces propriétés thermiques et mécaniques ont été implantées dans le modèle

thermomécanique. Les résultats issus de ces simulations montrent l'influence non-négligeable des propriétés des matériaux frittés sur le comportement thermique du CFP.

Les conditions d'assemblage/frittage d'un plot de tungstène à un plot de CuCrZr avec chacune des couches intercalaires ($W_{40}Cu_{60}$ ou $W_{60}Cu_{40}$ ou $W_{80}Cu_{20}$) ont été optimisées. Nous avons montré l'influence des paramètres tels que la température de frittage, la pression ainsi que le temps de maintien pendant le frittage des poudres. Les conditions optimales sont : 1000 °C pendant 40 min sous 75 MPa de pression. Fort de la connaissance des conditions de frittage de ces monocouches, nous avons réalisé un assemblage/frittage d'un plot de tungstène à un plot de CuCrZr avec une couche de compliance constituée de trois couches intercalaires. Après optimisation des paramètres expérimentaux du frittage SPS, nous avons obtenu des assemblages intègres dont la composition chimique des couches intercalaires est conservée par rapport à la composition chimique des poudres. Au cours de l'étude, nous avons pu déterminer un critère à partir des courbes de déplacement enregistrées au cours du frittage (déplacement/masse à 500°C) qui vise à qualifier l'intégrité de l'assemblage. Un des critères de réussite de l'assemblage est entre autre la planéité des couches intercalaires après assemblage, qui a ici était réalisée par précompaction à froid de chacune des couches.

Au cours de cette étude, nous avons également pu observer la présence de fissures dans le W. Après une étude qualitative menée numériquement, nous avons pu mettre en évidence que ces fissures sont dues aux contraintes mécaniques importantes dans le bloc de tungstène générées au cours de l'assemblage/frittage. Une étude expérimentale a montré que l'assemblage direct, d'un plot de tungstène à un plot de CuCrZr avec une couche intercalaire de composition chimique de $W_{40}Cu_{60}$ fritté préalablement, ne présentait pas de fissure dans le W. Les contraintes responsables des fissures dans le W semblent donc être dues à la densification de la poudre de la couche de compliance.

De par l'analyse des interfaces formées au cours de l'assemblage, différents phénomènes de formation d'interface ont été mis en évidence. Le phénomène associé à la formation de l'interface $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ a été étudié. L'observation des interfaces a montré que le phénomène de formation de cette interface était le même quelle que soit la composition chimique de la couche intercalaire en contact avec le CuCrZr. La migration du cuivre du CuCrZr vers la couche intercalaire semble donc être le phénomène responsable de la formation de l'interface $W_xCu_{1-x}/CuCrZr$. Le phénomène mis en jeu pour la formation de l'interface W/W_xCu_{1-x} est l'extrusion du cuivre de la couche intercalaire dans les pores du bloc de tungstène. Il paraît ainsi judicieux que le W soit à porosité "ouverte" contrôlée pour que le cuivre puisse s'infiltrer. La maîtrise de la porosité du bloc de tungstène paraît donc un point essentiel de la suite de ces recherches.

En termes de perspectives, en considérant les faibles densités des matériaux W_xCu_{1-x} frittés, l'étude montre l'importance d'augmenter la densité des matériaux W_xCu_{1-x} . Deux voies peuvent être envisagées :

- ajouter une étape supplémentaire de densification par Compression Isostatique à Chaud (CIC),
- doper les mélanges de poudres W_xCu_{1-x} par Y_2O_3 en vue d'augmenter leur taux de densification,

Afin de valider l'utilité de ces matériaux pour les composants face au plasma, des tests en performances, de type tests sous hauts flux thermiques (10 MW/m^2), pourraient être réalisés. Enfin, dans l'optique de la fabrication en série de ce type de composant, la mise en forme d'un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles tungstène-cuivre de façon automatisée grâce à des distributeurs de poudres pourrait être une des prochaines étapes.

Table des figures et des tableaux

Chapitre 1 : Les matériaux pour la fusion thermonucléaire

Figure 1-1 : Courbe d'Aston : l'énergie de liaison par nucléon en fonction du nombre de nucléons dans le noyau de l'atome [http://www-fusion-magnetique.cea.fr]	6
Figure 1-2 : Représentation schématique du bilan énergétique de la fusion et de la fission nucléaire [http://www-fusion-magnetique.cea.fr].....	6
Figure 1-3 : Sections efficaces des réactions de fusion en fonction de l'énergie relative des réactifs employés	7
Figure 1-4 : Schéma représentatif des différents états de la matière. [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/]	8
Figure 1-5 : Lignes de champ toroïdal (en bleu) créées par les bobines verticales de champ toroïdal (en rouge) [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/].....	11
Figure 1-6 : Dérive verticale d'un ion (en bleu) le long d'une ligne de champs magnétique (en rouge) refermée [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/]	12
Figure 1-7 : Lignes de champ poloïdal (en bleu) créées par la circulation d'un courant dans le plasma (en jaune) [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/]	12
Figure 1-8 : Champ magnétique hélicoïdal (en bleu) [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/].....	12
Figure 1-9 : Schéma d'un tokamak type, avec les différentes bobines. [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/]	13
Figure 1-10 : Configuration d'un stellerator avec son plasma (orange) et ses bobines (bleu) [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/]	13
Figure 1-11 : Schéma conceptuel d'un réacteur de fusion nucléaire. [http://www-fusion-magnetique.cea.fr/]	14
Figure 1-12 : Schéma récapitulatif de la loi d'échelle entre puissance de fusion et durée de l'impulsion plasma [www-fusion-magnetique.cea.fr/].....	15
Figure 1-13 : Coupe du tokamak ITER avec le divertor dans la partie basse de l'enceinte à vide	16
Figure 1-14 : Concepts tuile plate et monobloc	17
Figure 1-15 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système W-Cu [adapté de [Subramanian, 1991]]	22
Figure 1-16 : Schéma de principe de la centrifugation horizontale [http://www.euralliage.com/centrifugation.html]	24
Figure 1-17 : Schéma de principe de la sédimentation [Kieback, 2003]	24
Figure 1-18 : Schéma de principe de la projection thermique par flamme [Proner 1999].....	25
Figure 1-19 : Schéma de principe de la projection thermique par arc électrique [Proner 1999]	26
Figure 1-20 : Schéma de principe de la projection par plasma [Proner, 1999].....	26
Figure 1-21 : Schéma de principe de la projection thermique à froid [Proner, 1999]	27
Figure 1-22 : Schéma de principe de la déposition en phase vapeur [Bessot, 1985].....	28
Figure 1-23 : Principe de la déposition par voie chimique [adapté de Belmonte 2010].....	28
Figure 1-24 : Phénomènes lors du frittage d'une poudre	29
Figure 1-25 : Nature du courant délivré lors d'un frittage SPS [Groza, 2003].....	31
Figure 1-26 : Principe du Spark Plasma Sintering (SPS).....	32

Figure 1-27 : Mécanisme, proposé par Tokita, mis en jeu au cours d'un frittage SPS [Lahmani, 2006] 33
 Tableau 1-1 : Avantages et inconvénients du tungstène comme MFP [Pintsuk 2012]..... 19
 Tableau 1-2 : Pourcentage volumique en tungstène et en cuivre, masse volumique théorique et conductivité thermique de différents matériaux composites W-Cu à 20 °C 22

Chapitre 2 : Frittage SPS du tungstène

Figure 2-1 : Diffractogramme RX de la poudre de tungstène PTA 37
 Figure 2-2 : Analyse granulométrique et micrographie MEB de la poudre de W-PTA..... 38
 Figure 2-3 : Machine SPS FCT HPD 125 installée au laboratoire ICB..... 38
 Figure 2-4 : Représentation schématisée des pulses de courant utilisés lors des essais de frittage ... 39
 Figure 2-5 : Représentation schématisée de la poudre entre les pistons dans la matrice..... 40
 Figure 2-6 : Cycle de frittage SPS et paramètres étudiés {température, temps de palier, vitesse de montée au palier, pression, atmosphère}..... 41
 Figure 2-7 : Courbe de déplacement caractéristique du frittage de la poudre W-PTA suivant les conditions : {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}..... 42
 Figure 2-8 : Courbes de déplacement des échantillons frittés à 1100 °C, 1300 °C, 1500 °C, 1700 °C, 1900 °C et 2000 °C {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}..... 43
 Figure 2-9 : Micrographies MEB des échantillons frittés à (a) 1100°C, (b) 1300°C, (c) 1500°C, (d) 1700°C, (e) 1900°C, (f) 2000°C, {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}..... 44
 Figure 2-10 : Carte de frittage SPS de la poudre de W-PTA en fonction de la température de frittage {X, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide}..... 45
 Figure 2-11 : Courbes de déplacement des échantillons frittés avec un palier de 5, 10 et 20 min {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide} 46
 Figure 2-12 : Micrographies MEB des échantillons frittés pendant (a) 5 min, (b) 10 min et (c) 20 min, {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide} 46
 Figure 2-13 : Carte de frittage SPS de la poudre de W-PTA en fonction du temps de palier de frittage, {1900 °C, X, 100 °C.min⁻¹, 100 MPa, vide} 47
 Figure 2-14 : Courbes de déplacement des échantillons frittés avec une vitesse de chauffage de 50, 100 et 150 °C/min, {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide}..... 48
 Figure 2-15 : Micrographies MEB des échantillons frittés avec une vitesse de montée de (a) 50 °C/min (b) 100 °C/min et (c) 150 °C/min, {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide} 48
 Figure 2-16 : Carte de frittage SPS de la poudre de W en fonction de la vitesse de montée au palier, {1900 °C, 10 min, X, 100 MPa, vide}..... 49
 Figure 2-17 : Cycle de frittage de l'échantillon dont la pression de 50 MPa est appliqué à 1700 °C.... 50
 Figure 2-18 : Courbes de déplacement (a) des échantillons frittés aux différentes pressions et suivant les conditions de frittage {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide} et (b) de l'échantillon fritté suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, 50 MPa, vide} et de l'échantillon dont la pression de 50 MPa a été appliquée à 1700 °C 50
 Figure 2-19 : Micrographies MEB des échantillons frittés à une pression de (a) 50 MPa (b) 50 MPa à 1700 °C et (c) 75 MPa et (d) 100 MPa, {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide}..... 51
 Figure 2-20 : Carte de frittage SPS de la poudre de W-PTA en fonction de la pression mécanique appliquée, {1900 °C, 10 min, 100 °C.min⁻¹, X, vide}..... 52
 Figure 2-21 : Localisation des points d'observation au MEB sur le faciès de rupture 53

Figure 2-22 : Micrographies MEB des échantillons ayant subi un frittage SPS interrompu à 1300 °C, 1350 °C et 1400 °C.....	53
Figure 2-23 : Schéma explicatif décrivant le retard au frittage constaté lors du frittage de la poudre W-PTA entre 1300 °C et 1400 °C	54
Figure 2-24 : Micrographies MEB de (a) surface d'un grain de tungstène et (b) d'une structure présente à la surface des grains de l'échantillon fritté à 1300 °C	54
Figure 2-25 : Spectres XPS globaux réalisés sur la poudre de W-PTA avant (noir) et après (rouge) traitement thermique (1050 °C, 2h H ₂ :N ₂)	55
Figure 2-26 : Spectres des transitions (a) O _{1s} ² et (b) W _{4f} avant (noir) et après (rouge) traitement thermique (1050 °C 2 h H ₂ :N ₂)	55
Figure 2-27 : Courbes de déplacement au cours du frittage de la poudre commerciale W-PTA comparée à celle désoxydée "in-situ" suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min ⁻¹ , 50 MPa, vide}.....	56
Figure 2-28 : Diffractogrammes de (a) la poudre de W, (b) le centre d'un échantillon fritté et (c) le bord d'un échantillon fritté	57
Figure 2-29 : Diagramme de phase Ta-C [Frisk, 1996]	57
Figure 2-30 : Micrographies MEB de l'échantillon fritté avec l'utilisation d'une feuille de papyex ou d'une feuille de tantale	58
Figure 2-31 : Courbes de déplacement de la poudre Eurotungstène frittée à 1900 °C et à 1550 °C sous 100 MPa comparées à la courbe de déplacement de la poudre de tungstène PTA frittée suivant les mêmes conditions	60
Figure 2-32 : Distributions granulométriques des poudres broyées 0, 12 et 24 h.....	62
Figure 2-33 : Micrographies MEB de la poudre de W broyée (a) 0h, (b) 12h et (c) 24 h	63
Figure 2-34 : Diffractogrammes des poudres broyées 0, 12 et 24 h.....	63
Figure 2-35 : Courbes de déplacement des échantillons frittés à partir des poudres ayant été broyées 12 et 24 h. En complément, le retrait de la poudre non broyée est également indiqué.	64
Figure 2-36 : Micrographies MEB des échantillons frittés à partir d'une poudre a été broyée pendant (a) 0h, (b) 12h et (c) 24h.....	65
Figure 2-37 : Diagramme de phases W-Y-O [Borchardt, 1960].....	66
Figure 2-38 : (a) DRX, (b) Image MET de la poudre Y ₂ O ₃	66
Figure 2-39 : Distributions granulométriques des poudres dopées avec Y ₂ O ₃	67
Figure 2-40 : Micrographies MEB des poudres broyées et dopées par des nanoparticules d'Y ₂ O ₃	68
Figure 2-41 : Diffractogrammes des poudres broyées 24 h et dopées par des nanoparticules d'Y ₂ O ₃	68
Figure 2-42 : Évolution du paramètre de maille, de la taille des cristallites et du taux de microdistorsions en fonction de la quantité d'Y ₂ O ₃ ajoutée.....	69
Figure 2-43 : Courbes de déplacement des échantillons frittés à partir des poudres de tungstène broyées et dopées	70
Figure 2-44 : Évolution de la densité relative en fonction du pourcentage en masse d'Y ₂ O ₃ ajouté à la poudre de W-PTA	71
Figure 2-45 : Micrographies MEB des échantillons frittés dopées par Y ₂ O ₃	72
Figure 2-46 : Evolution de la taille des grains en fonction du pourcentage d'Y ₂ O ₃ ajouté à la poudre W-PTA.....	72
Figure 2-47 : Dureté en fonction de la taille des grains du tungstène	74
Figure 2-48 : Dureté en fonction de la densité relative du tungstène pur.....	75
Figure 2-49 : Évolution de la dureté en fonction de la densité relative de différents frittés de W-PTA76	

Figure 2-50 : Représentation schématique du dispositif expérimental de l'installation Judith I [Pinstuk, 2012].....	77
Figure 2-51 : Micrographies MEB de la surface de (a) W-PTA et (b) W-ref qui ont subi le chargement A et (c) W-PTA-2 %-B _f qui a subi le chargement B.....	78
Figure 2-52 : Micrographie MEB de la coupe transversale de (a) W-PTA _f et (b) W W-PTA-2 %-B _f	79
Figure 2-53 : Micrographies MEB de la surface de (a) W W-PTA-2 %-B _f et (b) W-ref [Pintsuk, 2013b] qui ont subi le chargement C.....	80
Figure 2-54 : Micrographies MEB de la coupe transversale des échantillons (a) W-PTA-2 %-B _f et (b) W-ref qui ont subi le chargement thermique C.....	80
Figure 2-55 : Micrographie MEB de la coupe transversale de l'échantillon W-PTA-2 %-B _f ayant subi le chargement C.....	81
Figure 2-56 : Diagramme de phase WO ₃ -Y ₂ O ₃ [Borchardt, 1960].....	81
Tableau 2-1 : Caractéristiques fournisseur de la poudre de tungstène commercialisée par la société PTA.....	36
Tableau 2-2 : Composition chimique de la poudre de tungstène PTA. Les valeurs mesurées différentes apparaissent soulignées dans le tableau.....	37
Tableau 2-3 : Synthèse des tailles moyennes et des dispersions en fonction de la localisation sur le faciès de rupture et de la température de frittage.....	53
Tableau 2-4 : Densité et taille des grains des poudres de tungstène oxydée et désoxydée.....	56
Tableau 2-5 : Densités et tailles des grains des poudres W-PTA et W-Euro frittées à 1900 et 1550 °C.....	60
Tableau 2-6 : Composition chimique de la poudre de tungstène PTA avant/après broyage (24 h). Les valeurs mesurées différentes apparaissent soulignées dans le tableau.....	62
Tableau 2-7 : Tailles des cristallites et taux de microdistorsions en fonction du temps de broyage ...	63
Tableau 2-8 : Densités et tailles des grains en fonction du temps de broyage des échantillons frittés suivant les conditions {1900 °C, 10 min, 100 °C.min ⁻¹ , 50 MPa, vide}.....	65
Tableau 2-9 : Paramètres affinés de l'Équation 2-3.....	74
Tableau 2-10 : Liste des matériaux testés en fonction des conditions des chargements thermiques.	78
Tableau 2-11 : Liste des matériaux testés en fonction des conditions représentatives d'une disruption.....	79

Chapitre 3 : Le Matériau à Gradient de Fonction comme couche de compliance

Figure 3-1 : Représentation schématique d'un matériau à gradient de fonction mis en forme par cofrittage.....	84
Figure 3-2 : Représentation schématique d'un matériau à gradient de fonction mis en forme par la méthode de "assemblage/frittage".....	85
Figure 3-3 : Représentation schématique d'un matériau à gradient de fonction mis en forme par la méthode de "assemblage direct".....	85
Figure 3-4 : Géométrie de la configuration tuile plate.....	86
Figure 3-5 : Blocage et chargement thermique.....	87
Figure 3-6 : Cartographies de température des tuiles plates composées d'une couche intercalaire (a) W ₉₀ Cu ₁₀ et (b) W ₁₀ Cu ₉₀	88
Figure 3-7 : Température maximale du tungstène en fonction de la composition chimique en cuivre de la couche intercalaire.....	88

Figure 3-8 : Température maximale du CuCrZr en fonction de la teneur massique en cuivre de la couche intercalaire comparée à la température limite en opération du CuCrZr.....	89
Figure 3-9 : Cartographies des contraintes (σ_{xx}) au milieu du tungstène ($z=6$) des tuiles plates composées d'une couche intercalaire (a) $W_{90}Cu_{10}$ et (b) $W_{10}Cu_{90}$	89
Figure 3-10 : Evolution de la contrainte maximale dans le tungstène en fonction de la teneur massique en cuivre de la couche intercalaire comparée à la contrainte à la rupture du tungstène à 450 °C	90
Figure 3-11 : Evolution de la déformation maximale dans le CuCrZr en fonction de la teneur massique en cuivre de la couche intercalaire	91
Figure 3-12 : Contrainte uniaxiale maximale au sein du bloc de tungstène en fonction du nombre de couches intercalaires.....	93
Figure 3-13 : Déformation totale maximale du CuCrZr en fonction du nombre de couches intercalaires	93
Figure 3-14 : Contrainte uniaxiale maximale générée dans le tungstène en fonction de l'épaisseur de la couche $W_{40}Cu_{60}$ des composants constitués de trois couches intercalaires.....	94
Figure 3-15 : Déformation totale maximale du plot de CuCrZr en fonction de l'épaisseur de la couche $W_{40}Cu_{60}$ des composants constitués de trois couches intercalaires	95
Figure 3-16 : Granulométrie laser en phase aqueuse des mélanges de poudres W-Cu	96
Figure 3-17 : Micrographies MEB de (a) particules de tungstène, (b) une particule de cuivre et (c) un agglomérat de grains de tungstène de la poudre $W_{40}Cu_{60}$	97
Figure 3-18 : Diffractogrammes RX des mélanges $W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$	97
Figure 3-19 : Courbe de déplacement et vitesse de retrait de la poudre $W_{80}Cu_{20}$ {1300 °C, 0 min, 100 °C.min ⁻¹ , 50 MPa, vide}.....	99
Figure 3-20 : Courbes de déplacement du mélange $W_{80}Cu_{20}$ fritté par SPS en fonction de la température et de la pression appliquée.....	99
Figure 3-21 : Micrographies MEB du faciès de rupture des échantillons frittés à partir des poudres (a) $W_{80}Cu_{20}$ et (b) $W_{60}Cu_{40}$	100
Figure 3-22 : Schéma de principe de l'instrumentation de mesure de la diffusivité thermique	101
Figure 3-23 : Conductivité thermique à 20 °C en fonction de la densité relative des échantillons $W-PTA_f$	102
Figure 3-24 : Conductivités thermiques expérimentales en fonction de la densité relative des échantillons de tungstène comparées à celles obtenues par les différents modèles de la littérature	103
Figure 3-25 : Mesures de la conductivité thermique en fonction de la composition chimique en cuivre dans les mélanges W_xCu_{1-x}	104
Figure 3-26 : Éprouvettes de traction des échantillons (a) $W_{40}Cu_{60}$, (b) $W_{60}Cu_{40}$ et (c) $W_{80}Cu_{20}$	105
Figure 3-27 : Courbes de traction de l'échantillon (a) $W_{40}Cu_{60}$ et (b) $W_{80}Cu_{20}$	106
Figure 3-28 : Évolution du module d'Young en fonction de la composition chimique en cuivre	106
Figure 3-29 : Évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la composition chimique en cuivre	107
Figure 3-30 : Cartographie de températures de la configuration composée des trois couches intercalaires de composition chimique et d'épaisseur optimisées	109
Tableau 3-1 : Tableau récapitulatif des configurations modélisées.....	92
Tableau 3-2 : Tableau récapitulatif des différentes configurations composées de trois couches intercalaires de composition chimiques différentes.....	94

Tableau 3-3 : Compositions chimiques des mélanges W-Cu comparées aux mesures effectives par DRX, MEB-EDX et par pycnométrie Hélium.....	98
Tableau 3-4 : Conditions de frittage SPS de la poudre $W_{80}Cu_{20}$ et densités relatives.....	99
Tableau 3-5 : Conditions "optimisées" du frittage SPS des poudres W-Cu et leur densité relative ...	100
Tableau 3-6 : Densité relative des échantillons frittés après dopage par 2 % en masse d' Y_2O_3	100
Tableau 3-7 : Tableau récapitulatif présentant les différents modèles de conductivité thermique du tungstène en fonction de la densité relative	102
Tableau 3-8 : Tableau des différents paramètres affinés suivant les différents modèles	103
Tableau 3-9 : Conductivités thermiques mesurées et comparées aux valeurs calculées à partir du modèle de Maxwell	104
Tableau 3-10 : Densité des échantillons en fonction de la composition, du diamètre et de l'épaisseur	105
Tableau 3-11 : Propriétés thermomécaniques du matériau $W_{80}Cu_{20}$ calculées par la loi des mélanges ($W_{80}Cu_{20}$ théo) comparées aux propriétés thermomécaniques du matériau $W_{80}Cu_{20}$ mesurées ($W_{80}Cu_{20}$ exp).....	108

Chapitre 4 : Détermination des conditions d'assemblage W/CuCrZr

Figure 4-1 : Représentation schématique des assemblages $W/W_xCu_{1-x}/CuCrZr$ (S)	112
Figure 4-2 : Défauts liés au frittage de multicouches.....	113
Figure 4-3 : Représentation des zones utilisées pour déterminer la concentration moyenne de chaque élément sur la cartographie EDX.....	114
Figure 4-4 : Représentation schématique d'une interface et d'une zone de transition entre le W et la couche W_xCu_{1-x}	114
Figure 4-5 : Représentation schématique des zones de mesure de composition par rapport à une interface non plane	115
Figure 4-6 : Photographie de la coupe de l'assemblage symétrique $W/W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$, {1000 °C, 10 min, 100 °C.min ⁻¹ , 75 MPa, vide}.....	115
Figure 4-7 : Photographie de (a) la matrice après frittage à 1050°C et (b) de la coupe de l'assemblage $W/W_{60}Cu_{40}/CuCrZr$	116
Figure 4-8 : Photographies des assemblages $W/W_{80}Cu_{20}/CuCrZr$ (S) frittés pendant (a) 10min et (b) 20min.....	116
Figure 4-9 : Photographie de la coupe de l'assemblage $W/W_{80}Cu_{20}/CuCrZr$ (S) fritté suivant les conditions {1000 °C, 40 min, 100 °C.min ⁻¹ , 75 MPa, vide}.....	117
Figure 4-10 : Déplacement/masse en fonction de la température des assemblages $W/W_{80}Cu_{20}/CuCrZr$ (S) et, en fonction de la durée de palier à 1000 °C.....	118
Figure 4-11 : Évolution du ratio déplacement/masse à 500 °C en fonction du temps de palier des assemblages $W/W_{80}Cu_{20}/CuCrZr$ (S).....	118
Figure 4-12 : Déplacement/masse à 500 °C (D_{m500}) des assemblages $W/W_{80}Cu_{20}/CuCrZr$ (S), $W/W_{60}Cu_{40}/CuCrZr$ (S) et $W/W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) en fonction du temps de palier.....	119
Figure 4-13 : Cartographies EDX des assemblages symétriques composés d'une couche de composition chimique (a) $W_{40}Cu_{60}$, (b) $W_{60}Cu_{40}$ et (c) $W_{80}Cu_{20}$	120
Figure 4-14 : Évolutions de la composition en cuivre des trois assemblages composés d'une couche intercalaire de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$, $W_{60}Cu_{40}$ et $W_{80}Cu_{20}$	121

Figure 4-15 : Micrographie MEB de l'assemblage W/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S) sans précompaction	122
Figure 4-16 : Micrographies MEB de (a) l'assemblage bicouche W/W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S) et de (b) l'assemblage tricouche W/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S)	122
Figure 4-17 : Courbes de déplacement/masse des assemblages bicouches et des assemblages monocouches	123
Figure 4-18 : D _{m500} des assemblages bicouches W/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S) et W/W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S) en fonction du temps de palier	124
Figure 4-19 : Cartographies EDX des assemblages bicouches (a) W/W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S) et (b) W/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₆₀ Cu ₄₀ /CuCrZr (S)	125
Figure 4-20 : Profils de composition en cuivre au sein des assemblages bicouches W/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S) et W/W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S).....	126
Figure 4-21 : Courbes de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 4-2-14 et des assemblages monocouches	127
Figure 4-22 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'assemblage tricouche 4-2-14	128
Figure 4-23 : Courbes de déplacement/masse de l'assemblage tricouche 7-7-7 et des assemblages monocouches	128
Figure 4-24 : D _{m500} des assemblages tricouches en fonction du temps de palier	129
Figure 4-25 : Cartographie EDX de l'assemblage tricouche 7-7-7	130
Figure 4-26 : Profil de composition en cuivre de l'assemblage tricouche 7-7-7	130
Figure 4-27 : Formation d'un assemblage de matériaux identiques correspondant au franchissement des grains au niveau de l'interface [Paoletti, 2011]	132
Figure 4-28 : Micrographie MEB d'une interface mécanique graphite/cuivre [Chevet, 2009].....	133
Figure 4-29 : Etapes de fabrication d'un assemblage W/Cu par infiltration de cuivre dans un squelette de tungstène préformé [Itoh, 1996]	134
Figure 4-30 : Cliché de l'interface W/W, par microscopie optique, réalisée par [Naimi, 2014]	135
Figure 4-31 : Cartographie EDX de la surface du CuCrZr	136
Figure 4-32 : Cartographie EDX de l'interface W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr	136
Figure 4-33 : Micrographies MEB des interfaces (a) W ₈₀ Cu ₂₀ /W ₆₀ Cu ₄₀ et (b) W ₆₀ Cu ₄₀ /W ₄₀ Cu ₆₀ de l'assemblage W/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr (S).....	137
Figure 4-34 : Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'interface W/W ₈₀ Cu ₂₀	138
Figure 4-35 : Photographies de la surface des assemblages (a) W (90 %)/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr et (b) W (100 %)/W ₈₀ Cu ₂₀ +W ₆₀ Cu ₄₀ +W ₄₀ Cu ₆₀ /CuCrZr	138
Figure 4-36 : Schéma représentatif des contraintes dues à la densification des couches intercalaires W _x Cu _{1-x}	139
Figure 4-37 : Photographies de l'assemblage W ₄₀ Cu ₆₀ (a) symétrique et (b) asymétrique	140
Figure 4-38 : Cartographies des contraintes uniaxiales (Pa) dans le tungstène des assemblages composés d'une couche de composition chimique W ₄₀ Cu ₆₀ suivant deux configurations (a) symétrique et (b) asymétrique à la fin du palier de 10 min à 1000 °C.....	141
Figure 4-39 : Photographie de l'assemblage composé d'une couche de 1 mm du mélange W ₄₀ Cu ₆₀	141
Figure 4-40 : Contrainte uniaxiale maximale dans le tungstène en fonction du temps pour les assemblages composés d'une couche de composition chimique W ₄₀ Cu ₆₀ d'une épaisseur de 1 ou d'une épaisseur de 2 mm	142

Figure 4-41 : Photographies des assemblages composés de 2 mm de $W_{40}Cu_{60}$ et de (a) 0 mm de CuCrZr, (b) 3 mm de CuCrZr et (c) 13 mm de CuCrZr {1000 °C, 10 min, 100 °C.min ⁻¹ , 75 MPa, vide}.	142
Figure 4-42 : Contrainte uniaxiale dans le tungstène en fonction du temps pour les assemblages composés d'une couche de composition chimique $W_{40}Cu_{60}$ et d'un plot de CuCrZr d'épaisseur 0, 5 et 13 mm.....	143
Figure 4-43 : (a) Photographies de l'assemblage composé d'une couche $W_{40}Cu_{60}$ pré-fritté et (b) coupe de cet échantillon	143
Figure 4-44 : Schéma de principe des étapes nécessaires à la réalisation d'un assemblage tricouche intègre sans induire des fissures dans le tungstène.....	144
Figure 4-45 : Représentation schématique d'un test à haut flux.....	145
Figure 4-46 : Photographie de l'échantillon (a) 3-1 et (b) 3-2.....	146
Figure 4-47 : Photographie du procédé de brasage par induction magnétique.....	146
Figure 4-48 : Photographie de la maquette et des échantillons après brasage.....	146
Figure 4-49 : Photographie de la maquette pendant le choc à 4,4 MW.m ⁻²	147
Figure 4-50 : Évolution de la température des thermocouples (TC) et de la caméra infrarouge (TIR) pour les échantillons 3-1 et 3-2 pour les conditions de flux : (a) 3,3 MW.m ⁻² et (b) 4,4 MW.m ⁻²	148
Figure 4-51 : Coupe transversale du milieu des échantillons (a) 3-1 et (b) 3-2 après les tests à haut flux	148
Figure 4-52 : Agrandissement de la coupe transversale des échantillons (a) 3-1 et (b) 3-2.....	148
Tableau 4-1 : Masse de poudre introduite dans le moule correspondant à une épaisseur de 2 mm	113
Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif de la masse introduite, de l'épaisseur après frittage et de la densité relative en fonction de la couche intercalaire.....	120
Tableau 4-3 : Épaisseurs de la couche intercalaire et des zones de transition au niveau des interfaces W/ W_xCu_{1-x} et $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ en fonction du type d'assemblage.....	121
Tableau 4-4 : Épaisseurs mesurées et densités relatives déduites de chacune des couches intercalaires des assemblages bicouches.....	125
Tableau 4-5 : Épaisseurs de la zone de transition aux interfaces W/ W_xCu_{1-x} , W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} et $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ des assemblages bicouches W/ $W_{80}Cu_{20}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S) et W/ $W_{60}Cu_{40}+W_{40}Cu_{60}/CuCrZr$ (S).....	126
Tableau 4-6 : Épaisseur de la zone de transition au niveau des interfaces W/ W_xCu_{1-x} , W_xCu_{1-x}/W_yCu_{1-y} et $W_yCu_{1-y}/CuCrZr$ de l'assemblage tricouche 7-7-7.....	131
Tableau 4-7 : Tableau récapitulatif et l'état des échantillons après frittage	145

Annexe 1 : Propriétés thermiques et mécaniques des matériaux W_xCu_{1-x}

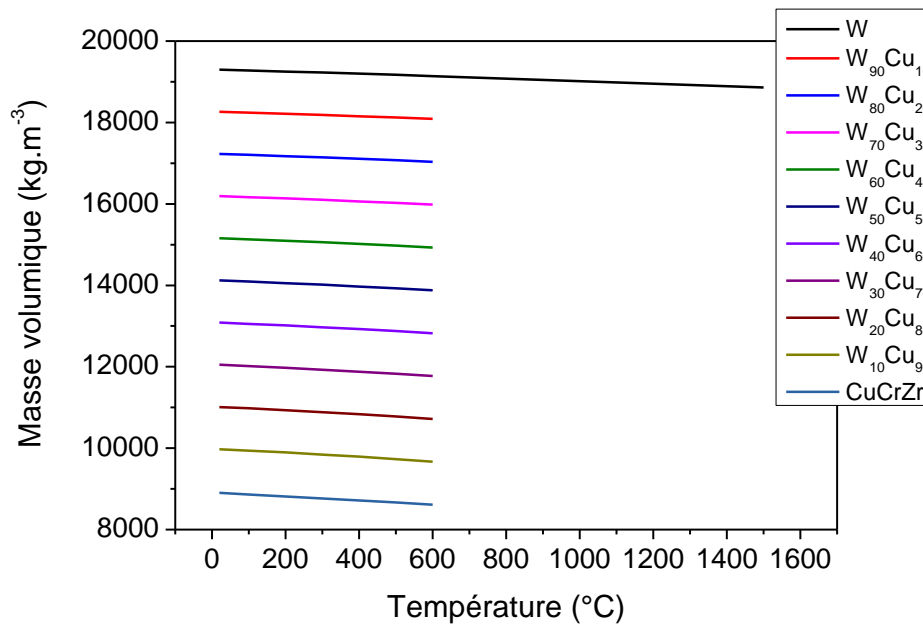


Figure A1-1 : Masse volumique en fonction de la température calculée à partir de la loi des mélanges

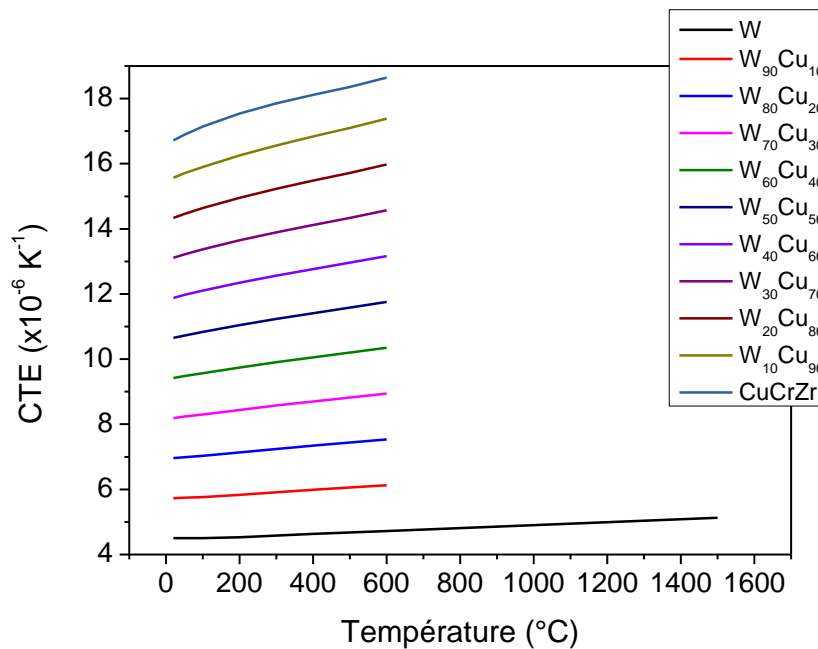


Figure A1-2 : Coefficient de dilatation thermique en fonction de la température calculé à partir de la loi des mélanges

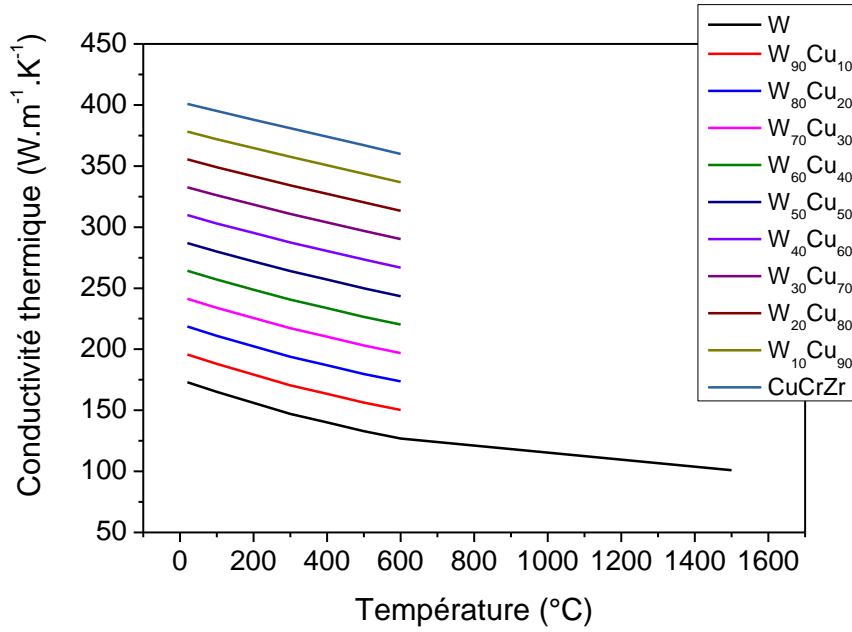


Figure A1-3 : Conductivité thermique en fonction de la température calculée à partir de la loi des mélanges

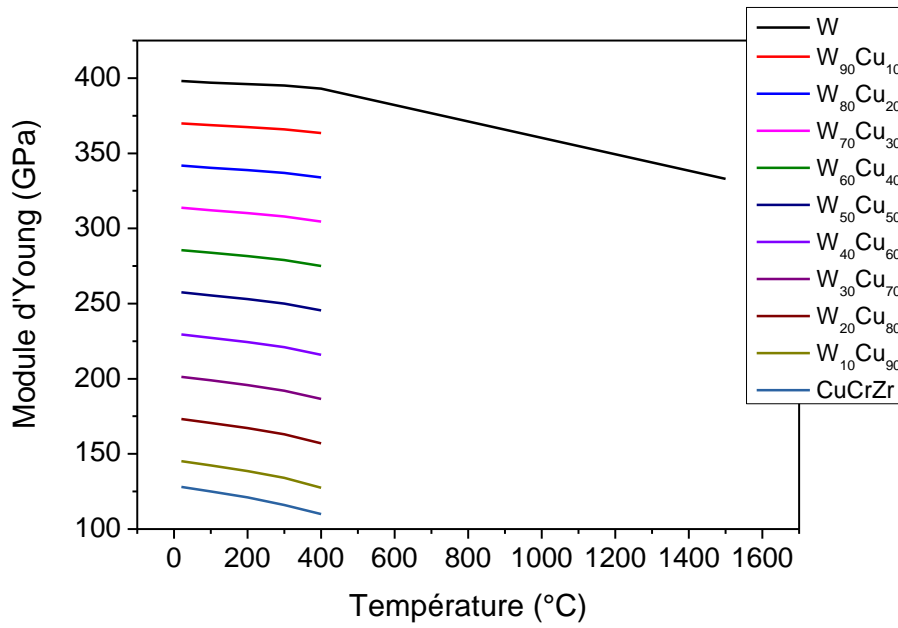


Figure A1-4 : Module d'Young en fonction de la température calculée à partir de la loi des mélanges

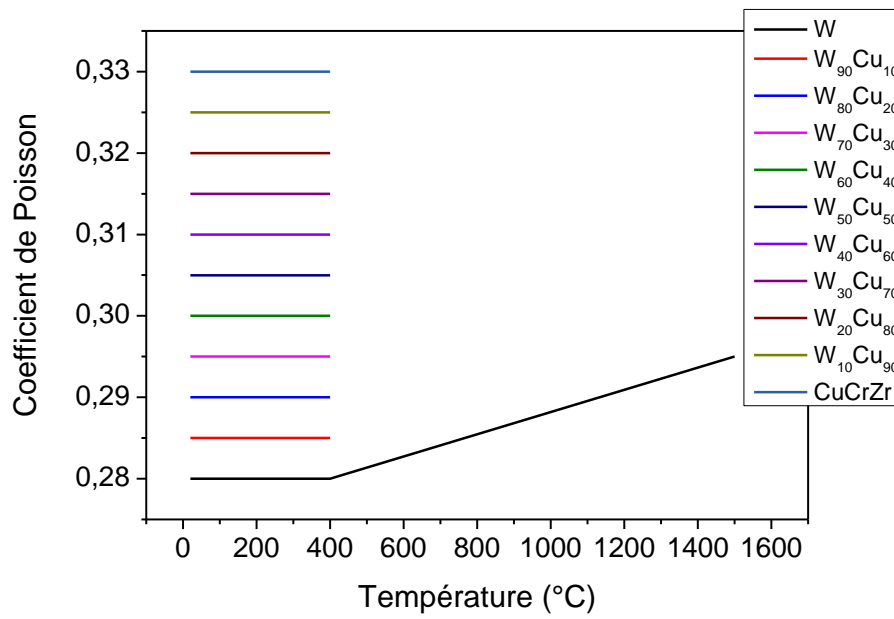


Figure A1-5 : Coefficient de Poisson en fonction de la température calculée à partir de la loi des mélanges

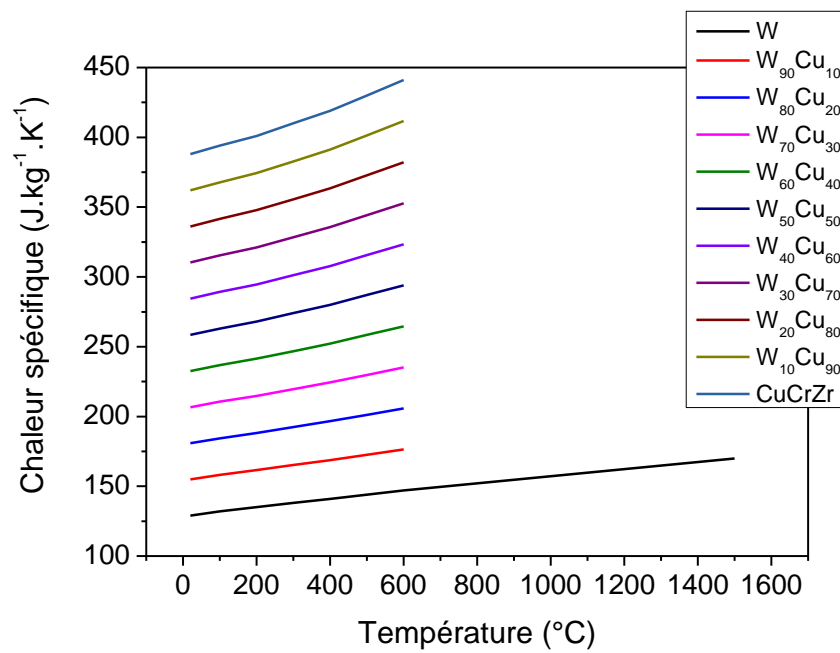
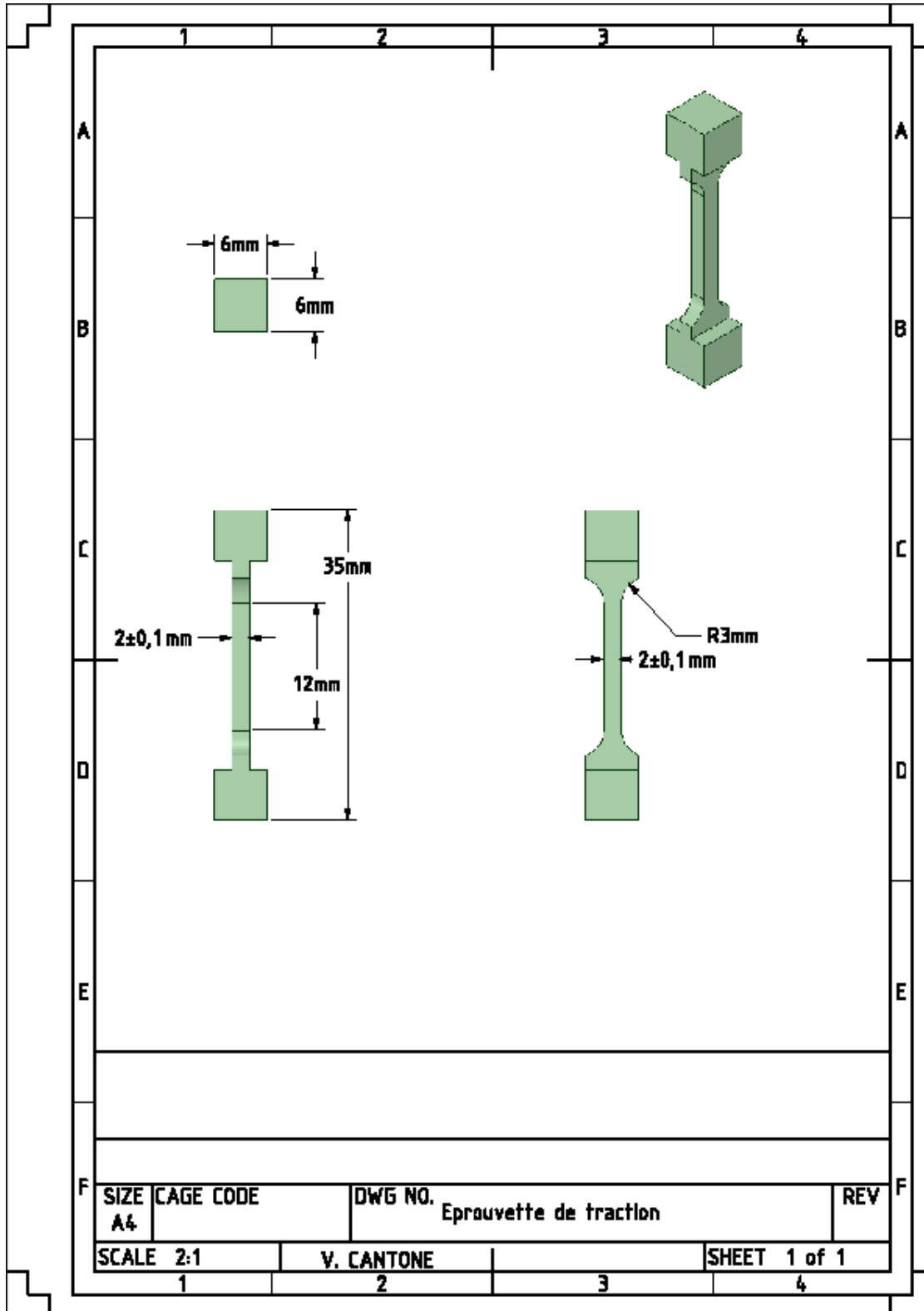
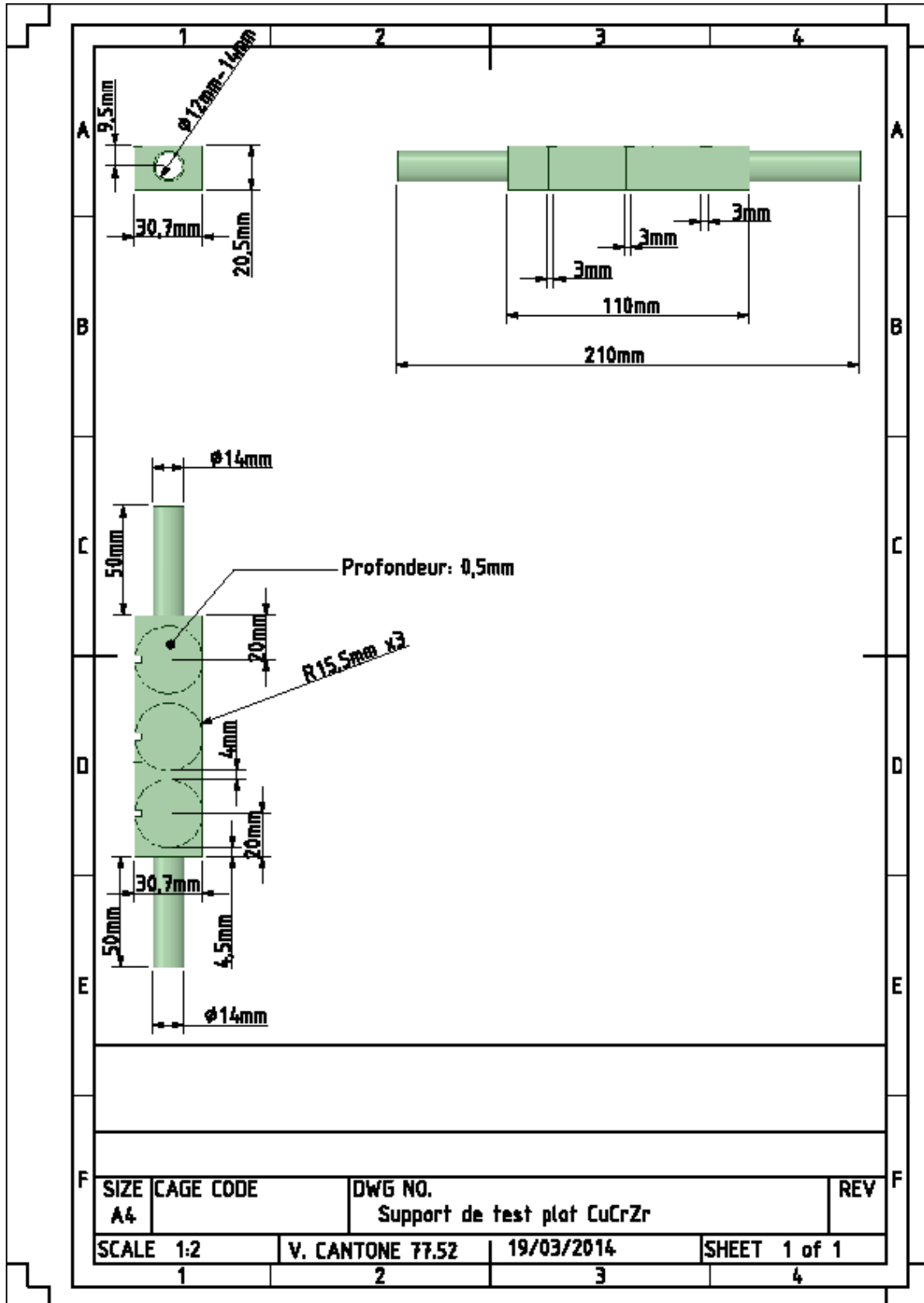


Figure A1-6 : Chaleur spécifique en fonction de la température calculée à partir de la loi des mélanges

Annexe 2 : Plan de l'éprouvette de traction



Annexe 3 : Plan de la maquette activement refroidie



Résumé :

L'objectif de ce travail était d'élaborer un matériau à gradient de propriétés fonctionnelles (MGF) W/Cu afin de remplacer la couche de compliance (Cu-OFHC) dans les composants face au plasma des machines de fusion thermonucléaire de type ITER. La particularité de ce travail étant de réaliser ces matériaux sans dépasser la température de fusion du cuivre dans le but de contrôler la microstructure des matériaux. Le cofrittage est la solution la plus attractive pour les réaliser.

La première étape du travail a donc été de diminuer la température de frittage du tungstène afin de réaliser ce cofrittage. La mise en forme d'un MGF continu étant délicat, des calculs thermomécaniques ont été réalisés afin de déterminer le nombre et la composition chimique des couches W-Cu pour augmenter la durée de vie des CFPs. Les conditions de frittage par Spark Plasma Sintering ont été optimisées afin d'avoir une densité maximale des monomatériaux W_xCu_{1-x} . L'influence de la teneur en cuivre et de la densité des monomatériaux sur les propriétés thermiques et mécaniques a été étudiée. Les conditions de frittage SPS des monomatériaux ont été appliquées sur des assemblages W/CuCrZr composés de plusieurs couches intercalaires. L'importance du temps d'assemblages pour l'intégrité de ceux-ci a été mise en évidence.

L'étude du temps de palier lors des assemblages W/CuCrZr a permis d'identifier un paramètre permettant de qualifier l'intégrité de l'assemblage quelle que soit la composition et la nature de la couche de compliance. De plus, les phénomènes associés à la formation des interfaces de l'assemblage ont été identifiés. L'interface W/ W_xCu_{1-x} est formée par l'extrusion du cuivre de la couche W_xCu_{1-x} dans les porosités du tungstène. L'interface W_yCu_{1-y} /CuCrZr est formée par la migration du cuivre de la couche CuCrZr dans la couche W_yCu_{1-y} . Enfin l'optimisation des conditions d'assemblage a montré que les contraintes mécaniques dues à la densification du Matériau à gradient de Propriétés Fonctionnelles pouvaient être limitées en frittant préalablement ce matériau.

Abstract :

The objective of this study was to develop a Functionally Graded Material (FGM) W / Cu to replace the compliance layer (Cu-OFHC) in the plasma facing components of thermonuclear fusion reactor like ITER. The peculiarity of this work is to elaborate these materials without exceeding the melting temperature of copper in order to control its microstructure. The co-sintering is the most attractive solution to achieve this goal.

The first phase of this study has been to decrease the sintering temperature of the tungsten to achieve this co-sintering. The elaboration of a Functionally Graded Materials being delicate, thermo-mechanical calculations were performed in order to determine the number and chemical composition in order to increase the lifespan of Plasma Facing Components. Spark Plasma Sintering conditions were optimized in order to achieve maximum density of W_xCu_{1-x} composites. The effect of copper content and density of the W_xCu_{1-x} composites on thermal and mechanical properties was investigated. The SPS conditions were applied for W/CuCrZr assemblies with a compliance layer composed of several interlayers. The importance of time for the integrity of assemblies thereof has been highlighted.

The study of the dwell time during W/CuCrZr assembly leads to identify a parameter to characterize the integrity of the interface regardless of the composition and the nature of the layer of compliance. Moreover, the phenomena associated with the formation of the interface assembly have been identified. The interface W/ W_xCu_{1-x} is formed by the extrusion of the copper layer of the W_xCu_{1-x} inside the tungsten porosities. The W_yCu_{1-y} /CuCrZr interface is formed by copper migration of CuCrZr layer inside the W_yCu_{1-y} layer. Finally optimization assembly conditions showed that the mechanical stresses due to the densification of the Functionally Graded Materials can be limited by sintering the FGM before the assembly.